VISIT…

543
П69

ПРАКТИКУМ по физико-химическим методам анализа

Под ред. д-ра хим. наук
проф. ПЕТРУХИНА О. М.

*Допущено Министерством
высшего и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
специальностям*

20224

*МОСКВА
•ХИМИЯ•
1987*

543

П 69

УДК 543(076.5)

Авторы: Гурецкий И. Я., Кузнецов В. В., Кузнецова Л. Б., Кучкарев Е. А., Саморукова О. Л., Свирщевская Г. Г., Колосова И. Ф., Огарева М. Б., Румянцева Н. Д., Жуков А. Ф., Оганесян Л. Б., Рогатинская С. Л.

Рецензенты: кафедра аналитической химии Ленинградского Государственного университета; кафедра аналитической химии Казанского химико-технологического института

УДК 543(076.5)

Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. О. М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 248 с.

Практикум составлен для студентов химиков-технологов в соответствии с «Программой по курсу аналитической химии для химико-технологических и технологических специальностей высших учебных заведений». Практикум может быть использован для повышения квалификации работников научно-исследовательских институтов, а также инженерно-технических работников, занимающихся проблемами аналитического контроля с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Описаны спектральный, электрохимический и хроматографический методы анализа. Дано подробное описание практических работ, аппаратуры, рассмотрены теоретические основы и аналитические возможности физико-химических методов анализа.

Табл. 19. Ил. 90. Библиогр. список: 37 назв.

П $\frac{1804000000-017}{050(01)-87}$ 17—87

© Издательство «Химия», 1987 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6

Глава 1. Спектральные методы анализа 7

1.1. Атомная спектроскопия 8

1.1.1. Визуальный атомно-эмиссионный спектральный анализ . . . 12

Работа 1. Построение дисперсионной кривой стилометра СТ-7 15
Работа 2. Идентификация катионов III и IV аналитических групп в растворах их солей 21
Работа 3. Визуальное атомно-эмиссионное определение меди 22

1.1.2. Фотографический атомно-эмиссионный спектральный анализ 25

Работа 1. Качественный анализ стали 29
Работа 2. Определение кремния в стали по методу трех эталонов . . . 32

1.1.3. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени 35

Работа 1. Определение калия методом градуировочного графика 40
Работа 2. Определение натрия в растворе методом ограничивающих растворов 41
Работа 3. Определение кальция методом стандартных добавок 42
Работа 4. Определение калия и лития в растворе 45
Работа 5. Косвенное экстракционно-атомно-эмиссионное пламенно-фотометрическое определение кадмия 46

1.1.4 Атомно-абсорбционная спектрофотометрия 48

Работа 1. Определение меди в растворе 50
Работа 2. Определение свинца в растворе 52

1.2. Молекулярная спектроскопия 52
1.2.1. Фотометрия 52

Работа 1. Определение фосфора (ортофосфатов) в виде фосфорнованадиево-молибденовой гетерополикислоты 66
Работа 2. Определение меди в виде аммиаката дифференциально-фотометрическим методом 68
Работа 3. Определение железа(III) с сульфосалициловой кислотой . . . 70
Работа 4. Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы 72
Работа 5. Определение пикриновой кислоты 74
Работа 6. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) 75

1.2.2. Спектрофотометрия 77

Работа 1. Определение лантана с реагентом арсеназо III 77
Работа 2. Определение 4-нитроанилина по образованию азокрасителя . . 80

1.2.3. Фотометрическое титрование 82

Работа 1. Титрование цинка(II) раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с индикатором эриохромовым черным Т 84
Работа 2. Титрование смеси цинка и магния ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т 86

1.2.4. Фототурбидиметрия и нефелометрия 87

Работа 1. Определение сульфатов в растворе 91
Работа 2. Определение хлоридов в растворе 92
Работа 3. Определение сульфатов кинетическим турбидиметрическим методом 93

1.2.5. Флуориметрия 94
Работа 1. Определение урана по свечению уранилфосфатных комплексов 97
Работа 2. Определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты по свечению ее аниона 98
Работа 3. Определение алюминия по свечению его комплекса с 2-окси-3-нафтойной кислотой 99
Работа 4. Определение сульфид-ионов по тушению флуоресценции тетрамеркурацетатфлуоресцеина 100
Рекомендуемая литература 101
Глава 2. Электрохимические методы анализа 101
2.1. Кондуктометрия 103
Работа 1. Определение слабой кислоты и соли слабого основания в их смеси 107
Работа 2. Определение хлоридов и иодидов в их смеси 108
Работа 3. Определение ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} в их смеси 109
2.2. Высокочастотное титрование 111
Работа 1. Определение хлороводородной кислоты и фенола 113
Работа 2. Определение ионов Fe^{3+} 114
2.3. Потенциометрия 115
Работа 1. Определение нитрата в техническом образце 124
Работа 2. Определение фторид-ионов методом добавок 125
Работа 3. Определение коэффициента селективности ионселективного электрода 126
Работа 4. Определение pH и щелочности природной воды 127
Работа 5. Анализ смеси фосфорной кислоты с дигидрофосфатом натрия . . 130
Работа 6. Определение железа(II) в присутствии железа(III) 131
Работа 7. Определение железа(III) в растворе 132
Работа 8. Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси . . 133
Работа 9. Определение ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси 134
Работа 10. Дифференцированное титрование смеси салициловой и бензойной кислот 135
Работа 11. Полуавтоматическое титрование кислот и отдельных компонентов их смеси 136
Работа 12. Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов . . . 137
2.4. Вольтамперометрия 138
Работа 1. Обнаружение ионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} 149
Работа 2. Обнаружение ионов Pb^{2+} и Tl^{+} 150
Работа 3. Определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} 150
Работа 4. Определение тиокарбамида методом полярографии с линейной разверткой напряжения 151
Работа 5. Определение серебра методом инверсионной вольтамперометрии 152
2.5. Амперометрическое титрование 153
Работа 1. Определение ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} 159
Работа 2. Определение ионов Pb^{2+} 160
Работа 3. Определение ионов Cu^{2+} 161
2.6. Кулонометрия 161
2.6.1. Амперостатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование 162
Работа 1. Определение кислот 167
Работа 2. Определение перманганата калия или бихромата калия . . . 168
Работа 3. Определение ионов Cu^{2+} 169
Работа 4. Определение 8-гидроксихинолина 170
Работа 5. Определение ионов Al^{3+} 171
Работа 6. Определение тиогликолевой кислоты 172
Работа 7. Определение галогенид-ионов 172
Работа 8. Определение ионов Zn^{2+} 173
2.6.2. Потенциостатическая кулонометрия 174
Работа 1. Определение ионов Fe^{2+} 177
Работа 2. Определение тиокарбамида 178
2.7. Электрогравиметрия 179
Работа 1. Разделение и определение меди и цинка 181
Работа 2. Разделение и определение меди и никеля 183
Рекомендуемая литература 184
Глава 3. Хроматографические методы анализа 185
3.1. Газожидкостная хроматография (ГЖХ) 189
Работа 1. Определение жидких хлорметанов в их смеси 194
Работа 2. Определение воды в ацетоне 196
Работа 3. Определение спиртов в их смеси 197
Работа 4. Определение диметилформамида и этилацетата в сточных водах 198
Работа 5. Определение этилацетата и этанола в сточных водах 199
Работа 6. Определение изомеров кислот C_4H_9COOH в их смеси 200
Работа 7. Определение качественного состава смеси по логарифмическим индексам удерживания 201
3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография 203
Работа 1. Определение бензола, нитробензола и бензонитрила в их смеси 205
Работа 2. Определение *о-*, *м-* и *п*-нитрофенолов в их смеси 206
Работа 3. Определение *о-*, *м-* и *п*-нитроанилинов в их смеси 208
Работа 4. Определение бензола, нафталина и фенантрена в их смеси . . 209
Работа 5. Определение бензола и его гомологов в их смеси 210
3.3. Распределительная хроматография 212
Работа 1. Разделение смеси микроколичеств палладия(II), родия(III) и количественное определение палладия(II) 213
Работа 2. Определение аминокислот в их смеси 215
Работа 3. Разделение ионов Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+} и количественное определение Fe^{3+} 218
Работа 4. Определение 4-нитрофенола и 4-аминофенола в их смеси . . . 220
Работа 5. Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах «Радуга-2» 222
3.4. Ионообменная хроматография 223
Работа 1. Определение CH_3COOH, CH_3COONa и NaCl в их смеси 225
Работа 2. Определение Na_2HPO_4 и NaCl в их смеси 227
Работа 3. Определение Na_2SO_4 и NaCl в их смеси 229
Работа 4. Определение ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} в их смеси 230
Работа 5. Определение ионов $Ti^{(IV)}$ и $Zr^{(IV)}$ в их смеси 233
Работа 6. Концентрирование ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} 235
3.5. Гель-хроматография 237
Работа 1. Определение арсеназоI, голубого декстрана и нитрофенола в их смеси 240
Работа 2. Определение голубого декстрана и щавелевой кислоты в их смеси 242
Работа 3. Определение гемоглобина и глицина в их смеси 243
Рекомендуемая литература 245

ПРЕДИСЛОВИЕ

Введение отдельного практикума по физическим и физико-химическим методам анализа в курс аналитической химии для студентов-технологов подчеркивает ведущую роль этих методов в аналитической химии. Все большее число возможных принципов анализа реализуется в инструментальных методах, появляются узко специализированные приборы для анализа того или иного конкретного продукта, а также приборы для автоматического контроля химико-технологических процессов. Увеличивается число приборов, предназначенных для анализа комбинированными методами, например в газовых и жидкостных хроматографах применяются датчики, действие которых основано на самых разнообразных физических и физико-химических методах. Все это усложнило выбор методов анализа для практикума и поставило проблему рациональной последовательности подачи материала.

В данном практикуме выбрана следующая система изложения. В первой главе даны спектроскопические методы — это типичные физические методы; описаны атомные и молекулярные спектроскопические методы. Во второй главе представлены электрохимические методы — методы, основанные на контроле физических явлений, сопровождающих химические реакции. Третья глава посвящена хроматографическим методам анализа, в том числе и комбинированным с различными физическими и физико-химическими методами.

При выборе конкретных методик авторы учитывали, что для химиков-технологов объектами анализа могут быть как неорганические, так и органические объекты.

В каждой главе приводится небольшое теоретическое введение, но предполагается, что параллельно с практикумом студенты будут пользоваться учебником или монографией, посвященной соответствующему методу анализа.

Практикум подготовлен коллективом преподавателей кафедры аналитической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева. Гл. 1 «Спектральные методы анализа» написана Е. А. Кучкаревым, В. В. Кузнецовым, И. Я. Гурецким, О. Л. Саморуковой, Г. Г. Свирщевской, гл. 2 «Электрохимические методы анализа» — С. Л. Рогатинской, Л. Б. Оганесян, А. Ф. Жуковым и гл. 3 «Хроматографические методы анализа» — И. Ф. Колосовой, М. Б. Огаревой и Н. Д. Румянцевой.

Авторы признательны коллективам кафедр аналитической химии Ленинградского государственного университета и Казанского химико-технологического института за рецензирование рукописи.

Все замечания будут приняты с благодарностью.

ГЛАВА 1
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектральные методы анализа основаны на использовании явлений испускания электромагнитного излучения атомами или молекулами определяемого вещества или взаимодействия этого излучения с ним (чаще всего поглощения излучения).

Излучение или поглощение квантов анализируемой системой можно рассматривать как процесс возникновения характеристических сигналов, несущих информацию о качественном и количественном составе исследуемого вещества. Частота (длина волны) излучения определяется составом вещества. Интенсивность аналитического сигнала пропорциональна количеству частиц, вызвавших его появление, т. е. количеству определяемого вещества или компонента смеси.

Спектральные методы дают широкие возможности для наблюдения и исследования соответствующих аналитических сигналов в различных областях спектра электромагнитного излучения — это γ-лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое (УФ), оптическое и инфракрасное излучение, а также микроволновое и радиоволновое. Энергия квантов перечисленных видов излучения охватывает очень широкий диапазон от 10^8 до 10^{-6} эВ, соответствующий диапазону частот от 10^{20} до 10^6 Гц.

Природа взаимодействия столь различающихся по энергии квантов с веществом принципиально неодинакова. Так, излучение γ-квантов связано с ядерными процессами, излучение квантов в рентгеновском диапазоне обусловлено электронными переходами во внутренних электронных слоях атома, испускание квантов УФ- и видимого излучения или взаимодействие вещества с ними — следствие перехода внешних валентных электронов (сфера оптических методов анализа), поглощение ИК- и микроволновых квантов связано с переходом между колебательными и вращательными уровнями молекул, а излучение в радиоволновом диапазоне обусловлено переходами с изменением ориентации спинов электронов или ядер атомов. Для решения разнообразных задач наибольшее значение имеют спектральные методы анализа, оперирующие с излучением рентгеновского, оптического, ИК- и радиоволнового диапазонов. В данном практическом руководстве по физико-химическим методам анализа рассматриваются оптические методы, которые традиционно делятся на оптическую атомную и оптическую молекулярную спектроскопию. В первом случае аналитические сигналы в области спектра от 100 до 800 нм являются следствием электронных переходов в атомах, во втором — в молекулах.

1.1. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Если анализируемой системе сообщать достаточную энергию, то электроны атомов переходят в возбужденное состояние и примерно через 10^{-8} с спонтанно возвращаются на нижележащие энергетические орбитали с эмиссией избыточной энергии в виде дискретных и характеристических для каждого вида атомов электромагнитных колебаний в видимой, ультрафиолетовой или рентгеновской областях спектра. При этом спектры носят линейчатый характер. При возбуждении валентных (оптических) электронов свободных атомов излучаемые линии расположены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При возбуждении электронов внутренних орбиталей атома излучаются кванты с более жесткой энергией (рентгеновское излучение). Линейчатые рентгеновские спектры могут быть получены при облучении анализируемого вещества электронами (рентгеноспектральный метод анализа или более жесткими, чем излучаемые, рентгеновскими квантами (рентгенофлуоресцентный метод анализа).

По технике эксперимента и аппаратуре к методам эмиссионного спектрального анализа близка атомно-абсорбционная спектрофотометрия, однако физическим явлением, лежащим в ее основе, является не излучение, а поглощение резонансного электромагнитного излучения в видимом или ультрафиолетовом диапазоне атомами элементов, находящимися в основном (невозбужденном) состоянии.

Характеристичность линейчатых спектров лежит в основе качественного эмиссионного спектрального анализа, а функциональная зависимость между концентрацией элемента в пробе и интенсивностью его спектральных линий положена в основу количественного анализа. Для их осуществления вещество пробы переводят в состояние плазмы, в котором элементы частично находятся в виде атомного «пара», и ее излучение разлагается в спектральном приборе в спектр. Затем спектральные линии идентифицируют (качественный анализ) и измеряют их интенсивность (количественный анализ).

Как известно, энергия атома может иметь ряд дискретных значений, о которых говорят как об энергетических уровнях или термах. Переход электрона между верхним и нижним термом сопровождается излучением кванта с определенной энергией, т. е. в спектре элемента возникает линия, соответствующая этому переходу. Значение энергии уровня характеризуется набором квантовых чисел: n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число, m — магнитное квантовое число, s — спиновое квантовое число. Положение уровней (термов) в многоэлектронном атоме, в общем случае, определяется как значением n, так и значением полного орбитального момента $\vec{L}(\vec{L}=\Sigma\vec{l_i})$ и полного спина $\vec{S}(\vec{S}=\Sigma\vec{s_i})$, а также величиной полного момента количества движения $\vec{I}=\vec{L}+\vec{S}$. Для обозначения термов с определенными значениями L и S обычно используют заглавные буквы латинского алфавита ($L=0$ это S-терм, $L=1$ — P-терм, $L=2$ — D-терм и т. д.). При заданных L и S момент I может принимать $(2S+1)$ значение, т. е. терм расщепляется на $(2S+1)$ различных компонентов. Число $(2S+1)$ называют мультиплетностью терма. Если мультиплетность терма равна 1, то терм называют синглетным, 2 — дублетным, 3 — триплетным, 4 — квартетным и т. д. Полное обозначение терма имеет вид $n^{2S+1}L_I$. Обычно указывают оба терма, переход между которыми приводит к появлению спектральной линии, причем нижний терм указывают первым. Так, в спектре натрия зарегистрированы две близко расположенные спектральные линии: $\lambda=589{,}0$ нм и $\lambda=589{,}6$ нм. Для атома натрия, имеющего один валентный электрон, мультиплетность термов равна $M=2\cdot\frac{1}{2}+1=2$. Поэтому возбужденный терм $3P$ расщепляется на два подуровня $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$ с $I=1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$ и $I=1-\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$. Переход между основным термом атома натрия $3^2S_{1/2}$ и этими компонентами приводит к появлению в спектре двух линий (дублета): $3^2S_{1/2}$—$3^2P_{3/2}$ ($\lambda=589{,}0$ нм), $3^2S_{1/2}$—$3^2P_{1/2}$ ($\lambda=589{,}6$ нм). Для атомов, имеющих два валентных электрона (например, атома кальция) характерно существование синглетных и триплетных термов, поскольку спины двух электронов могут либо складываться ($S=1$, $M=3$), либо вычитаться ($S=0$, $M=1$). Переход между синглетным термом 4^1P_1 и основным термом 4^1S_0 отвечает спектральной линии с длиной волны 422,7 нм.

Электронные переходы с вышележащих термов на основной называют резонансными, причем резонансный переход с близлежащего возбужденного уровня соответствует наиболее яркой в большинстве случаев линии в спектре. Возможность тех или иных электронных переходов определяется квантовомеханическими правилами отбора. Разрешены переходы с $\Delta L=\pm1$ и с ΔI 0, ±1. Запрещены переходы с изменением спина, т. е. ΔS при переходе должно быть равно нулю. Количество разрешенных электронных переходов определяет число линий в спектре элемента и, следовательно, его сложность, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на легкость выполнения качественного эмиссионного спектрального анализа.

Сложность спектра зависит от числа валентных электронов в атоме элемента, строения электронных оболочек (s-, p- и d-элементы) и температуры плазмы. Чем меньше число валентных электронов, проще электронная оболочка и ниже температура разряда, тем проще спектр элемента. Так, спектры щелочных металлов в области от 200 до 800 нм насчитывают всего несколько десятков линий, в то время как спектры d- и f-эле-

ментов насчитывают их несколько тысяч. Появление в спектре линий ионов приводит к еще большему его усложнению.

В методах эмиссионной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии вещество переводится в состояние атомного «пара», что практически реализуется в плазме различных видов. Плазма — квазинейтральный электропроводный газ, состоящий из свободных электронов, а также атомов, ионов, радикалов и молекул в основных и различных возбужденных энергетических состояниях. Кроме спектральных линий в ее спектре наблюдаются системы электронно-колебательно-вращательных полос молекул и радикалов и сплошной фон. Плазма при давлениях, близких к атмосферному, находится в состоянии термодинамического равновесия, при котором средняя кинетическая энергия $\overline{E}$ ее частиц (свободных атомов, ионов, электронов) примерно одинакова и определяется температурой T:

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kT,$$

где k — константа Больцмана.

В состоянии термодинамического равновесия возбужденные атомы распределяются по энергетическим уровням в соответствии с законом Больцмана:

$$N_i = N_0 (g_i/g_0) e^{-E_i/kT}, \qquad (1.1)$$

где N_i — концентрация атомов в возбужденном состоянии i; N_0 — концентрация атомов в основном состоянии; g_0 и g_i — статистические веса основного и возбужденного уровней; E_i — энергия возбуждения уровня i, эВ; T — абсолютная температура.

При известной концентрации возбужденных атомов (N_i) элемента в плазме, находящихся на возбужденном уровне i, интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу i—0, описывается следующим выражением:

$$I_{i0} = N_i A_{i0} h\nu_{i0}, \qquad (1.2)$$

где I_{i0} — интенсивность спектральной линии; A_{i0} — вероятность спонтанного перехода электрона с уровня i на уровень 0 (коэффициент Эйнштейна); h — постоянная Планка; ν — частота излучения, $с^{-1}$.

Влияние температуры на интенсивность спектральной линии проявляется по разному: при $E_i \gg kT$ интенсивность стремится к нулю, когда $kT \gg E_i$, показатель экспоненты становится близким к нулю и интенсивность слабо зависит от температуры. Рост температуры плазмы приводит, кроме того, к ионизации нейтральных атомов элемента, их концентрация уменьшается, поэтому для той области зависимости, когда $kT \gg E_i$, реально происходит уменьшение интенсивности спектральной линии. Степень ионизации элемента в плазме в зависимости от ее температуры и концентрации электронов и при состоянии термодинамического равновесия описывается формулой Саха:

$$M_0/N_0 = (A/N_e) (kT)^{3/2} e^{-E_i/kT}, \qquad (1.3)$$

где M_0, N_0 и N_e — концентрации ионов, нейтральных атомов и электронов; A — константа; E_i — потенциал ионизации.

Потенциал ионизации представляет собой энергию, необходимую для отрыва одного электрона от атома или иона. По первому потенциалу ионизации элемента можно оценить оптимальную температуру плазмы, при которой ионизация его нейтральных атомов еще не будет проявляться, а резонансные спектральные линии будут иметь максимальную интенсивность. При возбуждении легкоионизируемых элементов (щелочные и щелочноземельные металлы) используют низкотемпературные пламена, для среднеионизируемых элементов (остальные металлы) — дуговой разряд или высокотемпературные пламена и, наконец, для неметаллов — искровой разряд. Для подавления ионизации и поддержания постоянной температуры плазмы в течение экспозиции при эмиссионном спектральном анализе проб различного состава в них вводят буферные компоненты, содержащие элементы с подходящими потенциалами ионизации.

Интенсивность спектральной линии возрастает пропорционально концентрации невозбужденных атомов в плазме N_0, а следовательно и концентрации элемента в пробе только при малых значениях этих величин. При более высоких концентрациях атомов зависимость интенсивности от N_0 ослабляется вследствие эффекта поглощения плазмой излученных фотонов (самопоглощение). Влияние самопоглощения наиболее выражено для резонансных линий, так как в этом случае фотоны поглощаются атомами, находящимися в основном состоянии, т. е. преобладающими в плазме. При очень высоких концентрациях элемента и, соответственно, высоком самопоглощении интенсивность спектральной линии достигает максимума, не зависит от концентрации и равна интенсивности излучения абсолютно черного тела для данной температуры в данном спектральном интервале длин волн.

Рост интенсивности сопровождается увеличением ширины спектральной линии. Ширина спектральной линии определяется также рядом факторов — естественное уширение; допплеровское уширение, связанное с учетом движения атома; уширение вследствие влияния электрического поля (эффект Штарка) и вследствие влияния магнитного поля (эффект Зеемана). На ширину линии влияет концентрация атомов на нижнем уровне и характеристика прибора (аппаратурная ширина).

Для достаточно широкого интервала концентраций элемента c, зависимость интенсивности спектральной линии от c может быть описана выражением:

$$I = ac^b, \qquad (1.4)$$

где a — коэффициент, зависящий от свойств источника излучения и пробы; b — коэффициент, характеризующий самопоглощение.

Разложение излучения в спектр и регистрация монохроматического излучения осуществляется в спектральных приборах, дис-

пергирующими элементами которых являются либо призмы из прозрачных в данной области спектра материалов (стекло, кварц), либо дифракционные решетки. В зависимости от способа регистрации излучения в эмиссионном спектральном анализе выделяют три группы методов, различающиеся по аппаратуре и технике эксперимента: визуальный (спектроскопы, стилоскопы, стилометры), фотографический (спектрографы) и фотоэлектрический эмиссионный спектральный анализ (спектрометры, квантометры). Эмиссионная спектроскопия как метод анализа имеет определенные достоинства. Так, пределы обнаружения для большинства элементов составляют 10^{-3}—10^{-4}%, а в ряде случаев 10^{-5}—10^{-7}%. При фотоэлектрической регистрации воспроизводимость составляет 1—2%, а время анализа несколько минут. Фотографический метод является относительно длительным (до 1—2 ч) и имеет невысокую воспроизводимость (5—15%), однако продолжает сохранять до настоящего времени практическое значение, так как позволяет выполнять полный элементный качественный и количественный анализ вещества из одной пробы.

Все более широкое распространение получают комбинированные, так называемые химико-спектральные методы, которые включают экстракцию, дистилляцию или соосаждение для предварительного абсолютного и относительного концентрирования определяемых элементов с последующим спектральным анализом концентрата. Химико-спектральные методы позволяют получить относительные пределы обнаружения элементов до 10^{-6}—10^{-9}% и применяются при анализе особо чистых веществ.

1.1.1. Визуальный атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод основан на визуальном изучении спектра анализируемого вещества, наблюдаемого через окуляр спектрального прибора (наиболее распространены стилоскопы и стилометры). Идентифицируя линии в спектре, проводят качественный анализ, а оценивая их относительные интенсивности, — полуколичественный и количественный анализ. Визуальный спектральный анализ отличается простотой техники эксперимента, экспрессностью и наглядностью, а также невысокой стоимостью аппаратуры. К недостаткам визуального метода следует отнести субъективный характер оценки спектра, высокие пределы обнаружения элементов, за исключением щелочных и щелочноземельных металлов, и низкую воспроизводимость определений.

Отношение максимальной яркости, наблюдаемой глазом, к минимальной, находящейся на пороге чувствительности, достигает $n \cdot 10^6$. Однако правильное восприятие излучения различной яркости в широком диапазоне возможно только благодаря совокупности процессов, происходящих в зрительном аппарате. Это свойство глаза называют адаптацией. Зрительное восприятие квантов света с различной энергией в видимом диапазоне спектра дает ощущение цвета. Излучение за пределами диапазона 390—700 нм глазом не ощущается, но и в пределах видимого участка спектра чувствительность глаза к различным длинам волн неодинакова. Максимум ее находится в области около 570 нм. Наиболее яркие спектральные линии ряда элементов расположены в областях спектра, где глаз имеет плохую чувствительность, и их наблюдение следует заканчивать после полной адаптации, т. е. только после того, как удастся различить другие близлежащие спектральные линии. Схема установки для визуального анализа приведена на рис. 1.1. При помощи генератора *1* между противоэлектродом *2* и фульгуратором *4* возбуждается искровой разряд *3*. Полихромное излучение попадает в объектив *5* спектрального прибора *6*, который преобразует его в спектр благодаря системе призм. Спектр наблюдают в окуляр *7*. В качестве спектрального прибора используют стилоскопы (СЛ-11А) или стилометры (СТ-7).

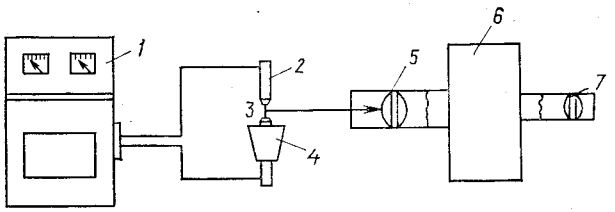


Рис. 1.1. Схема установки для визуального эмиссионного спектрального анализа:
1 — генератор; *2* — противоэлектрод; *3* — искра; *4* — фульгуратор; *5* — объектив стилометра; *6* — стилометр; *7* — окуляр стилометра

Исследуемый раствор помещают в сосуд *1* фульгуратора (рис. 1.2). Электрод *2* с каналами для поступления раствора на его поверхность герметично закрепляется при помощи резиновой прокладки *3*. Визуальный метод характеризуется достаточно длительным временем наблюдения спектра, поэтому источник излучения должен иметь минимальную тепловую мощность, если анализируют раствор. Температура раствора в процессе экспозиции должна изменяться незначительно, чтобы сохранять условия поступления анализируемого вещества в разряд постоянными. Невысокой тепловой мощностью обладают некоторые режимы разряда конденсированной искры или высокочастотная искра. Дуговые источники света для этой цели непригодны.

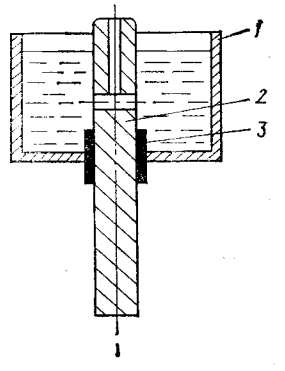


Рис. 1.2. Фульгуратор:
1 — сосуд фульгуратора; *2* — электрод; *3* — прокладка

Источником конденсированной искры является колебательный контур, состоящий из конденсатора *C*, катушки индук-

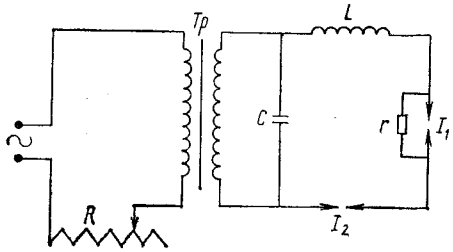


Рис. 1.3. Принципиальная схема источника конденсированной искры:

C — конденсатор; *L* — катушка индуктивности; I_1 — аналитический разрядный промежуток; I_2 — вспомогательный разрядный промежуток; *R* — реостат первичной обмотки трансформатора; Тр — трансформатор; *r* — балластное сопротивление

тивности *L* и разрядных промежутков I_1 и I_2 (рис. 1.3). Для возбуждения разряда конденсированной искры используют генераторы ИГ-2, ИГ-3 и др. После включения генератора в его электрической схеме, подключенной ко вторичной обмотке трансформатора, возникает колебательный разряд. Он получается за счет разряда конденсатора *C* через вспомогательный промежуток I_2 и затем через аналитический промежуток I_1. Катушка индуктивности *L*, включенная в схему контура, придает разряду колебательный характер. После разрядки конденсатора он снова заряжается и весь процесс повторяется. Температура плазмы конденсированной искры зависит от индуктивности в цепи колебательного контура. При малых ее значениях температура плазмы достигает 10 000—12 000 К и в ней возбуждаются элементы, имеющие высокие потенциалы ионизации: фосфор, сера, галогены, мышьяк и др. Увеличивая самоиндукцию, можно приблизить температуру плазмы к дуговой (5000—7000 К). Этот диапазон температур благоприятен для возбуждения атомных спектров большинства металлов. В свечении разряда конденсированной искры можно выделить две стадии: стадию пробоя, во время которой наблюдается свечение канала, образованного ионизованной атмосферой межэлектродного промежутка (спектр газов воздуха) и стадию колебательного разряда, во время которой с поверхности электрода с пробой выбрасываются факелы. Полихромное излучение пробы разлагается в спектр в стилометре СТ-7 и визуально наблюдается через его окуляр. Упрощенная оптическая схема этого прибора приведена на рис. 1.4. Излучение от источника света *1* через защитное стекло *2* и линзу *3* проходит через щель *4*. Призма *5* изменяет ход лучей

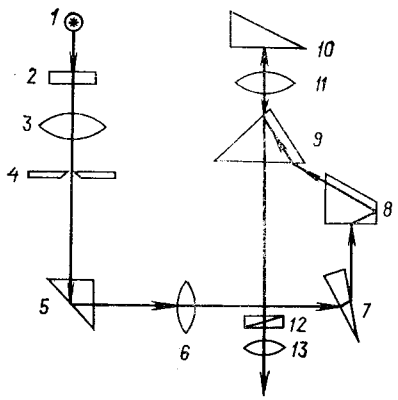


Рис. 1.4. Упрощенная оптическая схема стилометра СТ-7:

1 — источник света; *2* — защитное стекло; *3* — линза; *4* — щель; *5* — поворотная призма; *6* — объектив коллиматора; *7—9* — система диспергирующих призм; *10* — поворотная призма; *11* — объектив зрительной трубы; *12* — фотометрические клинья; *13* — окуляр

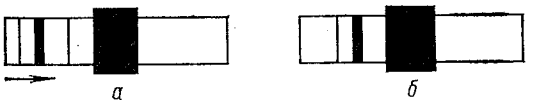


Рис. 1.5. Измерение положения линии в спектре:
а — исходное положение линии; *б* — положение линии — при отсчете

на 90°, направляя их на объектив коллиматора *6* и затем на диспергирующие призмы *7—9*. Разложенное в спектр излучение искрового разряда поворачивается призмой *10* на 180° и объективом зрительной трубы *11* направляется через фотометрические клинья *12* в окуляр *13*, в поле зрения которого наблюдается спектр. Фотометрические клинья *12* используют при количественных определениях. Прибор снабжен стеклянной оптикой и позволяет наблюдать спектр в области 400—700 нм.

При выполнении качественного спектрального анализа необходимо определить длины волн спектральных линий, наблюдаемых в спектре исследуемого вещества. Для этого измеряют относительное положение спектральных линий в спектре, а длины волн находят по дисперсионной кривой спектрального прибора. На стилометре СТ-7 положение линии в спектре фиксируется отсчетом по шкале барабана микрометрического винта, поворачивающего диспергирующую призму и перемещающего весь спектр в поле зрения окуляра. Нулевой (реперной) чертой при этом считается левый край прямоугольной рамки, вырезающий небольшой участок в наблюдаемой области спектра (рис. 1.5). Спектр в рамке имеет несколько бо́льшие размеры по высоте и может быть перемещен вправо или влево специальным барабаном стилометра. При этом остается темный вырез в остальном спектре. Однако при определении положения спектральной линии в спектре, т. е. при качественном анализе, рамка должна точно вписываться в вырез, а яркость спектра в ней должна быть несколько уменьшена при помощи одного из фотометрических клиньев *12* (см. рис. 1.4). При измерении выбранную спектральную линию поворотом микрометрического винта призмы точно устанавливают на левой границе рамки и затем берут отсчет по его шкале с точностью до 1—2 десятых долей деления. Измерения повторяют 3—4 раза, записывая среднее значение отсчета. В темно-красной и фиолетовой областях спектра, в которых глаз с трудом различает свечение фона, спектральную линию выводят в отсчетное положение до уменьшения вдвое ее наблюдаемой ширины.

Работа 1. Построение дисперсионной кривой стилометра СТ-7

Разрешающую способность спектрального прибора характеризуют дисперсией. В призменном приборе выделяют следующие ее виды: 1) дисперсия материала призмы; 2) дисперсия кон-

кретной призмы; 3) дисперсия прибора в целом. Выделяют также линейную $dl/d\lambda$ и угловую дисперсии. Дисперсионная кривая выражает зависимость линейной дисперсии от длины волны излучения:

$$dl/d\lambda = \Delta l/\Delta\lambda = (d\theta/d\lambda)\,(f/\sin\varepsilon),$$

где Δl — расстояние между двумя спектральными линиями в фокальной плоскости объектива зрительной трубы с соответствующими разностями длин волн $\Delta\lambda$; $d\theta/d\lambda$ — угловая дисперсия материала призмы; f — фокусное расстояние объектива зрительной трубы; ε — угол наклона изображения спектра к оптической оси зрительной трубы.

Угловая дисперсия υ материала призмы определяется выражением:

$$\upsilon = d\theta/d\lambda = da/d\lambda,$$

где a — показатель преломления материала призмы; $d\theta$ — угловое расстояние между лучами двух длин волн.

Дисперсионная кривая индивидуальна для каждого прибора и выражает зависимость между отсчетом на барабане микрометрического винта n, равномерно перемещающего спектр в фокальной плоскости окуляра, и длиной волны спектральной линии, находящейся в отсчетном положении:

$$n = f(\lambda).$$

Для построения дисперсионной кривой стилометра в разряд конденсированной искры вводят раствор, содержащий соль известного элемента. В наблюдаемом спектре измеряют положение спектральных линий с точностью до десятых долей деления шкалы барабана. Затем вводят в разряд дистиллированную воду и измеряют положение спектральных линий в ее спектре (холостая проба). Идентифицируют спектральные линии в спектре известного элемента, используя при этом данные табл. 1 и исключив предварительно спектральные линии, наблюдаемые в спектре «холостой» пробы. Идентификация облегчается группировкой спектральных линий (синглет, дублет, триплет и т. п.), их относительной яркостью, цветом. Показания измерительного барабана и длины волн идентифицированных спектральных линий записывают в виде таблицы.

Приборы и реактивы
Стилометр СТ-7.
Генератор ИГ-3.
Штатив.
Электрод для спектрального анализа растворов (фульгуратор).
Растворы солей металлов, 1%-ные.

Выполнение работы. Для построения дисперсионной кривой последовательно выполняют следующие операции: 1) изготавливают электроды и собирают фульгуратор; 2) заполняют фульгуратор исследуемым раствором и устанавливают электроды в держателе штатива; 3) возбуждают разряд конденсированной искры и устанавливают в рабочее положение спектр в окуляре

Таблица 1.1. Характерные спектральные линии элементов

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Li	5,39	670,8	Темно-красная
		610,4	Оранжевая
Na	5,14	616,1 615,5	Дублет оранжевых линий
		568,8 567,6	Дублет желтых линий
		515,5 514,9	Дублет ярких зеленых линий
		498,4 497,9	Дублет синих линий
		589,6 589,0	Дублет наиболее ярких желтых линий
K	4,34	693,9 691,1	Дублет темно-красных линий
		583,2 581,1 580,2 578,3	Группа желтых линий
		536,0 534,3 532,4	Группа зеленых линий
Mg	7,64	552,9	Желтая
		518,4 517,3 516,7	Триплет ярких зеленых линий
		470,3	Синяя
Ca	6,11	671,8	Темно-красная
		585,8	Яркая желтая
		558,9	Яркая зеленая
		422,7	Яркая фиолетовая, наиболее чувствительная
Sr	5,69	687,8	Яркая красная
		483,2	Яркая сине-зеленая
		460,7	Яркая синяя, наиболее чувствительная
		430,6	Яркая фиолетовая
		421,6	Яркая фиолетовая
Ba	5,21	614,2	Очень яркая резкая оранжевая
		582,7	Оранжевая
		553,5	Яркая резкая желтая
		551,9	Желтая
		493,4	Зеленовато-синяя
		490,0	Синяя

0224

Продолжение табл. 1.1.

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
		472,7	Синяя
		455,4	Яркая диффузная фиолетовая
		440,3	Группа фиолетовых линий
		435,0	
		428,3	
Al (искровой метод)	5,98	624,3	Оранжевые
		623,2	
		484,2	Синяя
		466,3	Яркая синяя
		559,3	Желтая
Zn	9,39	636,2	Яркая красная
		481,0	Синяя (мешает Cr)
		472,2	Синяя (мешает Bi)
		468,0	Синяя
Ag	7,57	547,1	Зеленая
		546,5	Зеленая
		520,9	Зеленая, наиболее яркая (мешает Cr)
Pb	7,41	600,2	Оранжевая
		589,6	Желто-зеленая
		560,9	Желто-зеленая
		537,2	Зеленая диффузная
		424,2	Фиолетовая диффузная
Cl (искровой режим)	12,96	481,9	Триплет синих линий
		481,0	
		479,4	
S (искровой режим)	10,36	545,5	Группа зеленых линий (линия 545,5 наиболее яркая)
		543,3	
		542,9	
		532,0	Яркая зеленая
P (искровой режим)	10,98	604,3	Триплет красных линий
		603,4	
		602,4	
Br (искровой режим)	11,84	478,5	Яркая синяя
		481,7	Синяя
		518,2	Зеленая
		533,2	Желтая
F (искровой режим)	17,42	685,6	Темно-красная

Продолжение табл. 1.1.

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
I (искровой режим)	10,44	546,5	Яркие зеленые линии
		516,1	
Mn	7,43	534,1	Зеленая (мешает Co)
		482,3	Группа ярких синих линий
		482,3	
		476,7	
		476,3	
		476,4	
		450,2	Фиолетовые линии
		449,9	
Co	7,87	548,4	Яркая желто-зеленая
		535,2	Желто-зеленая
		534,4	Зеленая (мешает Mn)
		526,7	Зеленая
		521,3	Зеленая
		486,7	Группа ярких сине-зеленых линий
		484,0	
		481,4	
		458,2	Яркие фиолетовые линии
		453,1	
Ni	7,63	547,7	Яркая зеленая
		508,3	Яркая зеленая
		485,6	Группа синих линий
		478,6	
		471,5	
Hg	10,43	579,1	Желтая яркая
		570,0	Желтая
		546,1	Зеленая очень яркая
		435,9	Фиолетовая яркая
Bi	8	555,2	Зеленая
		520,9	Зеленая
		514,4	Зеленая
		472,2	Синяя яркая (мешает Zn)
Sn	7,38	645,3	Красная
		563,1	Желто-зеленая
		452,4	Ярко-синяя (мешает Be)
Sb (искровой режим)	8,64	613	Красная слабая
		607,9	Красная слабая
		600,4—600,5	Оранжевая средне-яркая
As (искровой режим)	9,81	565,1	Желтая
		555,8	Желтая
		549,8	Желтая
		533,1	Желтая

Продолжение табл. 1.1.

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Cr	6,76	440,1	Яркая фиолетовая линия
		429,0 427,5 425,5	Триплет ярких фиолетовых линий
		441,3	Фиолетовая средняя
		435,1	Фиолетовая
		434,5	Фиолетовая
		465,2	Синяя
		464,6	Синяя
		541,0	Зеленая яркая
		534,9	Зеленая
		520,9 520,5	Дублет ярких зеленых линий (мешает Ag)
Fe	7,86	561,5	Желтая
		558,6	Желтая
		538,3	Зеленая
		526,9	Зеленая
		495,7	Сине-зеленая
		492,0	Сине-зеленая
		440,4 438,3 432,5 430,7 427,1	Группа ярких фиолетовых линий
Cu	7,72	578,2	Желтая
		522,0	Зеленая очень узкая
		515,3	Зеленая яркая
		510,6	Зеленая яркая
		465,1	Сине-фиолетовая средне-яркая
Cd	8,99	643,9	Красная средне-яркая
		508,6	Зеленая яркая
		480,0	Синяя яркая
		467,6	Сине-фиолетовая яркая

стилометра; 4) измеряют положение спектральных линий в спектре холостой пробы; 5) измеряют положение спектральных линий в спектрах всех указанных преподавателем элементов; 6) строят дисперсионную кривую.

Изготовление и установка электродов. Электроды изготавливают из спектрально чистых графитовых стержней диаметром 6 мм. Верхний электрод имеет длину 50—60 мм, рабочий конец затачивают на усеченный конус с диаметром площадки 2 мм. Нижний электрод (см. рис. 1.2) с просверленными каналами диаметром 1,0 мм вставляют в полиэтиленовую

чашку так, чтобы он выступал над поверхностью ее краев на 2 мм. Затем наливают из пробирки раствор известной соли в чашку фульгуратора до уровня ее краев и заполняют при помощи пипетки канал электрода. Фульгуратор с раствором устанавливают в держателе штатива соосно с верхним электродом. Разрядный промежуток 2,0 мм устанавливают по шаблону. Искровой разряд должен находиться в фокусе объектива стилометра. Для точной фиксации положения электродов их меняют на новые поочередно.

Возбуждение спектра. Для возбуждения искрового разряда используют следующий режим работы генератора ИГ-3: индуктивность 0,55 мГн, емкость 0,005 мкФ, сила тока 1,5 А. Наблюдая спектр через окуляр стилометра, добиваются четкого изображения. Если освещенность спектра плохая, то необходимо в первую очередь проверить положение барабанов, меняющих освещенность спектра и рамки. Если и после этого освещенность спектра слабая, неравномерная или спектр вообще не наблюдается, то разряд смещен относительно фокуса объектива стилометра. При этом возможны три случая: 1) поле зрения освещено слабо, но нижняя часть ярче — необходимо сместить разрядный промежуток несколько вверх; 2) поле зрения освещено слабо, но верхняя часть ярче — необходимо сместить разрядный промежуток вниз; 3) поле зрения не освещено — полное нарушение корректировки электродов. Корректировку электродов проводят при полностью отключенном от электрической сети приборе.

Идентификация спектральных линий известного элемента. С помощью данных табл. 1 идентифицируют поочередно все спектральные линии вводимого в разряд элемента и регистрируют их положение в спектре по шкале отсчетного барабана. Затем отключают прибор от сети, поочередно заменяют оба электрода на новые и проводят идентификацию и измерение положения спектральных линий в спектре следующего известного элемента.

Построение дисперсионной кривой стилометра. По средним значениям, полученным по отсчетному барабану для нескольких элементов, характеризующих положение спектральных линий в спектре и их длинам волн, взятым из табл. 1, строят зависимость $n=f(\lambda)$, используя для этого миллиметровую бумагу. Масштаб зависимости должен соответствовать точности измерений.

Работа 2. Идентификация катионов III и IV аналитических групп в растворах их солей

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Растворы солей катионов III и IV аналитических групп, 1%-ные.

Выполнение работы. Раствор изучаемой соли помещают в сосуд фульгуратора, возбуждают спектр, используя для этого раз-

ряд конденсированной искры (см. работу 1), и измеряют положение спектральных линий в спектре, как указано выше. Линии спектра холостой пробы исключают. По таблице, в которой указаны отсчеты по шкале барабана микрометрического винта спектральных линий элементов и которую составляют индивидуально для каждого прибора лаборатории, находят длины волн измеренных спектральных линий пробы. Элемент присутствует, если идентифицированы три или четыре его спектральных линии. Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы; присутствие или отсутствие элемента отмечают в графе «Вывод»:

Идентифицируемый элемент	Длина волны, нм		Примечание (яркость линии, ее цвет, резкость и т. д.)	Вывод
	табличная	найденная		

Качественный анализ может быть выполнен и в обратном порядке. По таблице (дисперсионной кривой прибора) находят отсчеты по шкале микрометрического винта призмы для трех или четырех спектральных линий идентифицируемого элемента. Присутствие каждой линии в спектре проверяют экспериментально: устанавливают микрометрический винт в отсчетное положение и затем, наблюдая спектр через окуляр, отмечают присутствие или отсутствие линии на левом краю рамки. Если спектральная линия имеет небольшую яркость и ее присутствие вызывает сомнение, то микрометрическим винтом несколько смещают спектр влево, наблюдают линию в спектре и снова устанавливают ее в отсчетное положение. Затем сверяют полученный отсчет с табличным. Расхождение не должно превышать 1—2 десятых деления шкалы. При качественном анализе раствора, содержащего несколько катионов, необходимо учитывать возможность взаимного наложения в спектре линий разных элементов.

Работа 3. Визуальное атомно-эмиссионное определение меди

Интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации элемента в пробе. Для установления конкретной зависимости в каждом конкретном случае пользуются формулой Ломакина — Шайбе:

$$I_a = ac^b$$

или в логарифмической форме:

$$\lg I_a = \lg a + b \lg c, \qquad (1.5)$$

где I_a — интенсивность спектральной линии; a, b — постоянные, не зависящие от концентрации; c — концентрация элемента в пробе.

Анализ может быть выполнен следующим образом: готовят серию образцов сравнения, измеряют интенсивность аналитической спектральной линии для каждого из них, строят градуировочный график в координатах $\lg I_a - \lg c$, измеряют интенсивность аналитической спектральной линии для пробы; с помощью графика, который, как это видно из приведенной зависимости, представляет собой прямую, определяют концентрацию элемента в пробе. Однако, кроме концентрации, на интенсивность спектральной линии сильное влияние оказывают температура плазмы, скорость испарения в ней вещества пробы, степень его атомизации и т. д., т. е. факторы, которые не могут быть идентичными для стандартных образцов и проб, вследствие различия их состава и физико-химических свойств и изменяются в каждом эксперименте. Погрешность определений уменьшается, если измерять относительную интенсивность двух спектральных линий (так называемая гомологическая пара), одна из которых принадлежит анализируемому элементу, а другая — элементу сравнения, вводимому в эталоны и пробы с одинаковой концентрацией. Относительная интенсивность гомологической пары спектральных линий зависит только от концентрации анализируемого элемента:

$$I_a/I_{ср} = ac^b/I_{ср} \quad \text{или} \quad \lg (I_a/I_{ср}) = b' \lg c + \lg a', \qquad (1.6)$$

где $I_{ср}$ — интенсивность линии сравнения; a' и b' — постоянные.

Элемент сравнения должен быть близок к анализируемому по потенциалу ионизации и физико-химическим свойствам, а линия сравнения близка по потенциалу возбуждения, длине волны и интенсивности с линией определяемого элемента гомологической пары.

Стилометр СТ-7 дает возможность проводить количественные определения путем уравнивания яркостей гомологической пары спектральных линий. Он снабжен двумя фотометрическими клиньями (см. рис. 1.4), с помощью которых можно независимо менять интенсивность каждой спектральной линии гомологической пары. Человеческий глаз способен точно устанавливать состояние равенства или неравенства интенсивностей световых потоков. При равенстве интенсивностей двух сравниваемых линий отсчет проводят по шкалам прибора, связанным с фотометрическими клиньями. В этом случае разность отсчетов на шкалах стилометра пропорциональна логарифму отношения интенсивностей, откуда

$$\lg I_a/I_{ср} = K\Delta l = b' \lg c + \lg a', \qquad (1.7)$$

где K — постоянная клиньев; Δl — разность отсчетов по шкалам.

Градуировочный график строят в координатах $\Delta l - \lg c$.

Спектральное определение меди в растворе проводят, фотометрируя аналитическую пару линий Cu 515,32 — Mg 516,73 нм. Эти линии гомологичны, так как медь и магний имеют близкие потенциалы ионизации, соответственно 7,72 эВ и 7,64 эВ, вы-

бранные спектральные линии близки по длинам волн и потенциалам возбуждения: 6,2 эВ и 5,1 эВ соответственно.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1%-ный по Cu. Растворяют 3,92 г соли х. ч. в 50 мл H_2SO_4 (1 : 20), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Раствор элемента сравнения $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5%-ный по Mg. Растворяют 5,07 соли х. ч. в 50 мл H_2SO_4 (1 : 20), переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Выполнение работы. Приготовление стандартных растворов. Готовят 4 стандартных раствора, содержащих 0,01; 0,02; 0,05; 0,10% Cu и по 0,05% магния. Для этого в 4 мерные колбы вместимостью 100 мл вводят по 10,00 мл раствора сульфата магния и соответственно 1,00; 2,00; 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора сульфата меди. Объем каждого раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика. Подготовку стилометра СТ-7, генератора ИГ-3, электродов, а также установку электродов проводят как указано в работе 1. Включают разряд конденсированной искры: напряжение 220 В, емкость 0,005 мкФ, индуктивность 0,55 мкГ, сила тока питания трансформатора 1,0 А (сложная схема). При использовании высокочастотной искры — межэлектродный промежуток 1,0 мм, сила тока питания трансформатора 0,6 А. Устанавливают ширину щели стилометра 0,08 мм. Проверяют полноту освещенности поля зрения окуляра, корректируют резкость спектра и находят спектральные линии гомологической пары. Устанавливают спектральную линию магния внутри рамки, у ее левого края (рис. 1.6, *а*), перемещая спектр микрометрическим винтом призмы. Рамка при этом, как и спектр, должна быть полностью освещена и находиться в исходном положении. Затем рамку с линией сравнения перемещают влево к линии меди так, чтобы между ними оставалось расстояние в 2—3 ширины спектральной линии (рис. 1.6, *б*). На месте рамки остается темный вырез.

Фотометрирование заключается в уравнивании интенсивностей спектральных линий аналитической пары при помощи фотометрических клиньев. Для этого записывают показания шкалы фотометрического клина для менее яркой линии, поставив шкалу на ближайший округленный отсчет (например 30), и оставляют ее неподвижной. Вращая другой барабан, уменьшают интенсивность более яркой линии и проходят через положение равенства интенсивностей. Такие переходы повторяют несколько раз, уменьшая постепенно колебания отсчетов, и находят наиболее вероятное положение равенства интенсивностей. Записывают показания шкал стилометра. Для каждого раствора получают 10 таких результатов измерений. Фотометрирование проводят достаточно быстро, чтобы уложиться в 2—3 мин. По средним значениям отсчетов подвижной шкалы находят Δl стандартных растворов и строят градуировочный график.

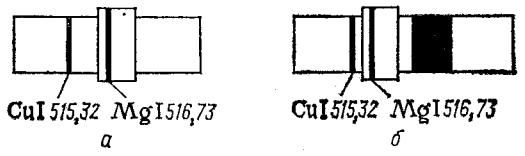


Рис. 1.6. Фотометрирование гомологической пары спектральных линий:
а — исходное положение линий и рамки в спектре; *б* — рабочее положение спектральных линий и рамки при фотометрировании

Определение содержания меди в анализируемом растворе. Фотометрируют как указано выше анализируемый раствор и по градуировочному графику находят в нем концентрацию меди в процентах. Фотометрирование пробы проводят пять раз, меняя электроды на новые после каждой экспозиции. Для найденных результатов определений находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

1.1.2. Фотографический атомно-эмиссионный спектральный анализ

Метод, основан на получении эмиссионных спектров анализируемого вещества на фотографической пластинке, помещенной в фокальной плоскости камерного объектива спектрального прибора (спектрографы различных типов). Спектральные линии элементов (качественный анализ) в полученном спектре идентифицируют относительно спектра известного элемента (обычно железа), фотографируемого рядом со спектром анализируемого вещества. В специальных атласах спектральных линий приведены фотографии спектров железа, где относительно спектральных линий железа указано положение спектральных линий всех элементов с их длинами волн. Для проведения качественного анализа используют спектропроекторы или измерительные микроскопы. Количественный анализ проводят по результатам измерения относительных почернений спектральных линий гомологической пары и их сравнением с соответствующими величинами стандартных образцов. Почернения спектральных линий измеряют при помощи микрофотометров фотоэлектрическим способом.

Значительным преимуществом фотографического метода является его документальность, так как фотографическая пластинка со спектром может быть сохранена. Кроме того метод отличается высокой абсолютной чувствительностью и достаточной при определении низких концентраций воспроизводимостью. Фотографическая эмульсия фотопластинки интегрирует эмиссию источника излучения и усредняет ее нестабильность. Для получения и фотографирования спектров в широком интервале длин волн желательно применять полихроматоры большой дисперсии, что позволяет легче отделить исследуемые спектраль-

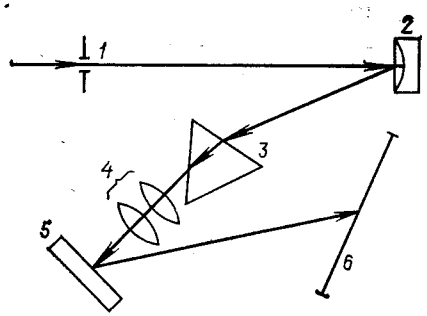


Рис. 1.7. Оптическая схема спектрографа ИСП-30:

1 — щель; *2* — коллиматорный объектив; *3* — диспергирующая призма; *4* — камерный объектив; *5* — зеркало; *6* — фотопластинка

ные линии от фона или молекулярных полос, а также повысить чувствительность определений. Для работы в ультрафиолетовой области спектра, в которой находится большинство наиболее ярких спектральных линий элементов, используют спектрографы с кварцевой оптикой (ИСП-30, ДФС-8), в видимой и инфракрасной — спектрографы со стеклянной оптикой (ИСП-51, ДФС-8).

Для анализа используют спектрограф ИСП-30 (рис. 1.7). Полихроматическое излучение плазмы, проходя через щель *1*, попадает на зеркальный коллиматорный объектив *2*, который поворачивает лучи и обеспечивает равномерное освещение призмы *3*. Разложенный по длинам волн свет собирается камерным объективом *4* в его фокальной плоскости, отражается зеркалом *5* и попадает на фотографическую пластинку *6*. Одинаковое почернение спектральной линии по высоте является необходимым условием количественных измерений и получается только при равномерном освещении щели спектрографа источником излучения. Наиболее совершенна в этом случае трехлинзовая осветительная система (рис. 1.8). Линза *2* дает несколько увеличенное изображение источника света *1* на промежуточной диафрагме *3*, которая позволяет вырезать различные зоны свечения источника эмиссии, а также экранировать раскаленные концы электродов и менять интенсивность светового потока. Конденсор *4*, расположенный за диафрагмой *3*, проецирует изображение линзы *2* на щель спектрографа в виде равномерно освещенного круга. Линза *5* дает увеличенное изображение выреза диафрагмы *3* на объективе *7* коллиматора. Таким образом, конденсоры *2*, *4* и *5* играют роль вторичных полихроматических источников света.

Спектрограф ИСП-30 снабжен диафрагмой Гартмана, которую используют для получения изображений спектров различной высоты на фотопластинке или для съемки расположенных

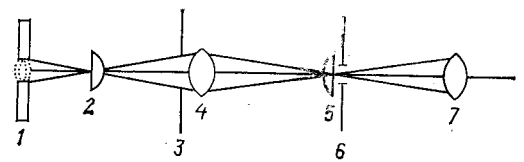


Рис. 1.8. Трехлинзовая система освещения щели спектрографа:

1 — источник света; *2*, *4*, *5* — конденсоры; *3* — промежуточная диафрагма; *6* — щель; *7* — коллиматорный объектив спектрографа

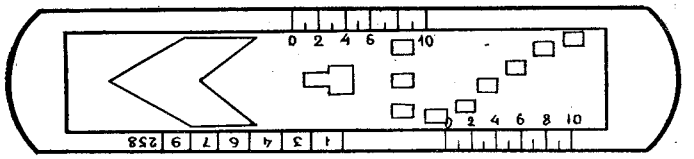


Рис. 1.9. Диафрагма Гартмана

вплотную и без горизонтального смещения спектров железа и проб (рис. 1.9). Левая часть большого фигурного выреза служит для ограничения высоты щели по краям и получения спектров различной высоты, его правая часть — для получения двух спектров в верхнем и нижнем концах щели. Пользуясь фигурным вырезом, можно получить спектр пробы и два спектра железа — один снизу, другой сверху. Фигурный вырез в центре диафрагмы служит для получения спектров центральной части щели. Наконец, девять одинаковых по высоте прямоугольных вырезов в правой части диафрагмы служат для получения шести спектров проб и трех спектров железа, расположенных вплотную один к другому, при однократной экспозиции железа. Установку вырезов на щели проводят по шкалам диафрагмы Гартмана, деления которых должны соответствовать краю корпуса щели. Для этого диафрагму вставляют в насадку перед щелью, где она может перемещаться. Спектрограф также снабжен ступенчатым ослабителем, предназначенным для построения характеристической кривой фотопластинки. Он представляет собой кварцевую или стеклянную пластинку, на которую нанесены один над другим тонкие слои платины различной плотности. В девятиступенчатом ослабителе первая и последняя ступени не зачернены и пропускают свет с интенсивностью I_0. Остальные ступени пропускают ослабленные световые потоки. Их пропускание T (%) составляет:

$$T = I_t/I_0,$$

где I_t — интенсивность светового потока, прошедшего через данную ступень.

Значения пропусканий ступеней ослабителя обычно приведены в его паспорте.

В спектрографе приемником излучения является фотопластинка. При постоянной выдержке между интенсивностью светового потока I_t и плотностью почернения S фотопластинки существует зависимость, представленная на рис. 1.10 и называемая характеристической кривой фотопластинки. Угол наклона α прямолинейного участка характеристической кривой к оси $\lg I_t$ называют контрастностью; фактор контрастности γ соответствует $\operatorname{tg}\alpha$. С повышением чувствительности фотопластинки ее контрастность обычно падает. В количественном анализе используют фотопластинки с большой контрастностью эмульсии. Характеристическая кривая включает три участка: область недодер-

жек CA, область нормальных почернений AB, область передержек $ВД$. Почернение спектральных линий измеряют на микрофотометре, а соответствующие им логарифмы пропускания каждой ступени берут из паспорта ступенчатого ослабителя.

Спектропроектор ПС-18 предназначен для изучения спектрограмм и их расшифровки. На экране спектропроектора получают резкое изображение снятых на фотопластинке спектров. Затем находят планшет атласа спектральных линий, соответствующий нужной области спектра, и совмещают спектры железа на изображении фотопластинки и на планшете. При этом фотопластинку помещают на предметный столик, а планшет на экран спектропроектора. На планшете длинными штрихами указаны положения спектральных линий элементов относительно спектра железа и их длины волн. При совмещении спектров железа в атласе и на пластинке искомая спектральная линия в спектре пробы должна находиться точно под штрихом на планшете. Аналогично идентифицируют еще 2—3 наиболее чувствительные линии элемента и только после этого делают вывод о его присутствии в пробе.

Микрофотометры, например типа МФ-2, служат для измерения плотности почернений S. Они снабжены линейной (миллиметровой) и логарифмической шкалами. Линейная шкала имеет диапазон делений от нуля до 1000. Так как

$$S = \lg I_0/I, \qquad (1.8)$$

где I_0 и I — соответственно интенсивности света, падающего на пластину и прошедшего через нее,

то для линейной шкалы

$$S = \lg a_0/a,$$

где a_0 и a — показания гальванометра для незачерненного участка фотопластинки и для спектральной линии.

Если $a_0 = 1000$, то

$$S = \lg (1000/a) = 3 - \lg a.$$

Логарифмическая шкала. получена путем пересчета показаний линейной шкалы в величины 100 S и имеет диапазон значений от бесконечности до нуля.

Оптическая схема микрофотометра приведена на рис. 1.11. Свет лампы *1* в микрофотометре разделяется на два световых

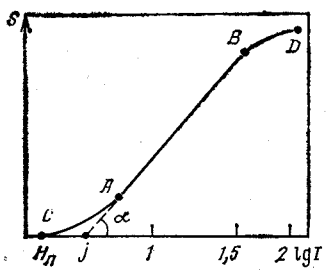


Рис. 1.10. Характеристическая кривая фотопластинки:

AC — область недодержек; AB — область нормальных почернений; $ВД$ — область передержек; $H_п$ — порог чувствительности фотопластинки; J — инерция фотопластинки

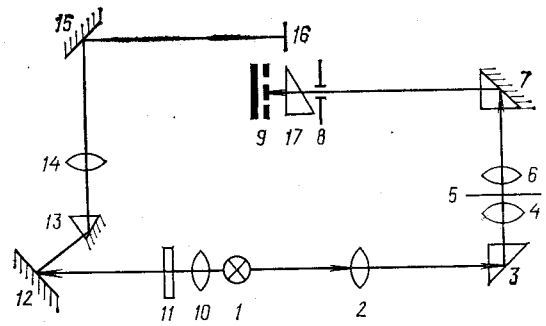


Рис. 1.11 Оптическая схема микрофотометра МФ-2:

1 — осветительная лампа; *2, 10* — конденсоры; *3, 7, 13* — поворотные призмы; *4, 6, 14* — объективы; *5* — фотопластинка; *8* — щель; *9* — фотоэлемент; *11* — микрошкала; *12* — гальванометр с зеркалом; *15* — зеркало; *16* — матовый экран; *17* — фотометрический клин

потока. Правый проходит через зачерненный участок на фотопластинке *5*, преобразуется фотоэлементом *9* в ток, который вызывает поворот зеркала гальванометра *12*. Левый световой поток, отражаясь от этого зеркала, дает возможность измерить отклонение зеркала от нулевого положения на шкале *11*. При фотометрировании спектрограмму с отмеченными для этого спектральными линиями помещают на столик микрофотометра строго горизонтально фотоэмульсией вверх. Изображение всех спектров должно быть максимально резким. Устанавливают нулевой отсчет по логарифмической шкале при выключенном фотоэлементе, затем включают фотоэлемент и устанавливают на щели *8* незачерненное место фотопластинки под изучаемым спектром. При этом на шкале *11* устанавливается некоторый отсчет плотности почернения. Перемещением оптического клина *17* снова устанавливают нуль по логарифмической шкале (1000 — по линейной). Затем устанавливают изображение исследуемой спектральной линии параллельно со щелью *8* рядом с ней (ширина щели должна составлять $^2/_3$ ширины спектральной линии). При помощи микрометрического винта медленно перемещают столик так, чтобы изображение исследуемой спектральной линии полностью прошло через щель. При этом показания почернений на шкале проходят через максимум, который соответствует почернению спектральной линии. Затем перемещают изображение линии через щель в обратном направлении и снова отмечают максимум. Измерения проводят не менее трех раз, при этом расхождения результатов измерений не должны превышать 0,01 по логарифмической шкале.

Работа 1. Качественный анализ стали

Качественный фотографический спектральный анализ позволяет судить о наличии в анализируемом веществе примесей многих металлов и многих неметаллов при их содержании 10^{-2}—10^{-4}%.

Работа включает фотографирование спектра анализируемого вещества, проявление и фиксирование фотопластинки, расшифровку спектра.

Приборы

Кварцевый спектрограф ИСП-30.
Генератор дуги переменного тока.
Штатив.
Спектрографические фотопластинки высокой чувствительности, тип I.
Стержни стандартных образцов стали.
Проявитель.
Фиксаж.

Выполнение работы. В фотокомнате при желто-красном освещении заряжают фотопластинку в кассету спектрографа. Для этого открывают крышку кассеты и помещают в нее фотопластинку эмульсией вниз (сторона фотопластинки, на которую нанесена фотоэмульсия, имеет матовый отблеск). Фотопластинка должна свободно помещаться в пазах кассеты. Закрывают крышку кассеты. Устанавливают кассету в спектрографе и закрепляют ее при помощи винтовых зажимов. Устанавливают кассету в начальном положении (16 мм по шкале кассетной рамки), нажимая кнопку на пульте спектрографа, предварительно подключенного к сети. Открывают заслонку кассеты и фотографируют миллиметровую шкалу. Для этого поворачивают рукоятку шкалы в рабочее положение и включают лампочку, освещающую шкалу. Экспозиция 15 с.

Возвращают шкалу в исходное положение и перемещают кассету на 10 делений, нажимая кнопку на пульте спектрографа. Устанавливают ширину щели спектрографа 0,008 мм, вставляют перед щелью спектрографа диафрагму Гартмана (см. рис. 1.9) так, чтобы штрих шкалы перед цифрами 2, 5, 8 находился против края насадки щели, а цифры шкалы находились в нормальном (не перевернутом) положении. В этом случае за одну экспозицию на фотопластинке будут получены спектры железа, окружающие спектры проб. Устанавливают электроды из спектрально чистого железа в держателях штатива с межэлектродным промежутком 2,0 мм при помощи специального шаблона. Закрывают дверцы штатива и устанавливают крышку на насадке щели.

Возбуждают дугу переменного тока, включая тумблеры на лабораторном щите и пульте генератора ДГ-2, устанавливают напряжение на трансформаторе — 220 В и ток питания дуги — 5 А. Положения других рукояток трансформатора установлены заранее и не изменяются при выполнении работы. Проверяют правильность установки трехлинзовой системы освещения щели. В этом случае световое пятно светового потока от разряда дуги должно полностью вписываться в пространство, ограниченное окружностью на крышке щели, и заполнять его. На промежуточной диафрагме должно быть резкое изображение электродов и дугового разряда. Отверстие промежуточной диафрагмы

должно быть таким, чтобы экранировать электроды. Если изображение дуги на промежуточной диафрагме смещено, то регулировку проводят при помощи соответствующих рукояток штатива.

Снимают крышку щели спектрографа, открывают затвор щели, нажав тумблер на пульте управления и включив одновременно секундомер, экспонируют спектр железа 30 с. Выключают генератор, передвигают диафрагму Гартмана в положение «9» и меняют электроды, устанавливая поочередно стержни исследуемой стали вместо железных электродов. Включают разряд дуги и экспонируют спектр стали 30 с. Аналогично экспонируют спектры других образцов, меняя положение диафрагмы Гартмана.

Выключают разряд дуги, закрывают задвижку кассеты с фотопластинкой и вынимают кассету из спектрографа. Проявление выполняют при темно-красном освещении в фотокомнате. Для этого погружают фотопластинку эмульсией вверх в кювету с проявителем и проявляют ее 3—4 мин при 18—20 °С. Во время проявления необходимо слегка покачивать кювету. Вынимают фотопластинку из проявителя, промывают ее 10—15 с струей водопроводной воды, переносят в кювету с фиксажем и держат там до полного исчезновения матового слоя, что легко заметить при темно-красном освещении и затем выдерживают дополнительно 2—3 мин. Затем пластинку промывают 15—20 мин водопроводной водой и сушат в специальном штативе.

Спектр стали расшифровывают при помощи спектропроектора ПС-18. Для этого необходимо проделать следующие операции.

1. По таблицам спектральных линий установить длину волны наиболее чувствительной спектральной линии искомого элемента и планшет атласа, где она находится.

2. По дисперсионной кривой спектрографа установить область отсчетов миллиметровой шкалы фотопластинки, которая включает длину волны идентифицируемой линии.

3. Поместить фотопластинку на столик спектропроектов и при помощи ручек управления вывести примерно до середины светового пятна на экране область найденных отсчетов миллиметровой шкалы.

4. Получить резкое изображение спектров на экране спектропроектора.

5. Совместить спектральные линии железа на планшете, выбранном из атласа, с линиями спектра железа фотопластинки. Полное совмещение можно наблюдать только в центральной части экрана длиной примерно 6 см.

6. Установить присутствие спектральной линии искомого элемента в спектре стали. Она должна совпадать с указательным штрихом, нанесенным на планшете выше спектра железа.

7. Поступая аналогичным образом, идентифицировать две-три другие спектральные линии элемента.

8. Записать в лабораторном журнале результаты качественного анализа стали в виде таблицы:

Номер спектра	Объект анализа	Длины волн обнаруженных спектральных линий	Примечания	Вывод

9. Указать в примечании примерную интенсивность последних спектральных линий, используя следующие градации: очень интенсивная, интенсивная, средняя, слабая, очень слабая.

10. Изучить спектр железа и зарисовать наиболее характерные и легко запоминающиеся группы близко расположенных спектральных линий (реперные линии спектра), учитывая их взаимное расположение и относительную интенсивность. Реперные группы линий железа позволяют легко ориентироваться в его спектре без миллиметровой шкалы, что после некоторого навыка позволяет быстро выполнять качественный анализ.

Работа 2. Определение кремния в стали по методу трех эталонов

Количественный фотографический спектральный анализ основан на измерении относительных почернений спектральных линий гомологической пары и нахождении неизвестной концентрации по градуировочному графику, построенному в координатах $\lg I_a/I_{ср} - \lg c$ по образцам сравнения (минимум три). В образцах сравнения концентрация определяемого элемента изменяется, а концентрация элемента сравнения остается постоянной. Спектральные линии должны быть гомологичными. Переход от почернений к интенсивностям осуществляется при помощи характеристической кривой фотопластинки (см. рис. 1.10). Для прямолинейного участка характеристической кривой:

$$\Delta S/\gamma = \lg I_a/I_{ср}, \qquad (1.9)$$

где ΔS — разность почернений спектральных линий; $\gamma = \operatorname{tg}\alpha$ — фактор контрастности фотопластинки.

Окончательная зависимость между концентрацией элемента и разностью почернений представлена в следующем виде:

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a \qquad (1.10)$$

Таким образом, на положение градуировочного графика фактор контрастности будет оказывать существенное влияние.

При определении примесей в качестве линий сравнения можно использовать спектральные линии основных элементов пробы, так как при высоких концентрациях элемента его малоинтенсивные линии не испытывают влияния концентрационных колебаний в пределах долей процента. Например, при анализе

сталей целесообразно использовать в качестве линий сравнения спектральные линии железа. Кремний относится к трудновозбудимым элементам ($E = 8{,}15$ В), однако при использовании дугового возбуждения его последние линии обладают достаточно высокой чувствительностью — $n \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ %. Для количественных определений кремния в сталях можно использовать следующие аналитические пары линий Si 251,61 — Fe 251,81 нм; Si 288,16 — Fe 288,08 нм при дуговом возбуждении и Si 250,69 — Fe 250,78 нм при искровом возбуждении спектра.

Приборы и реактивы

Кварцевый спектрограф ИСП-30 с трехлинзовой осветительной системой.
Генератор ДГ-2 или ИГ-3.
Спектропроектор ПС-18.
Микрофотометр МФ-2.
Девятиступенчатый ослабитель.
Секундомер.
Комплект стандартных образцов стали.
Спектральные фотопластинки, тип II.
Противоэлектроды — графитовые стержни, заточенные на усеченный конус.
Железные электроды.
Проявитель.
Фиксаж, кислый.

Выполнение работы. Устанавливают ширину щели спектрографа 0,012 мм, помещают железные электроды в держатель штатива, возбуждают разряд и проверяют правильность установки трехлинзовой системы освещения щели спектрографа по изображению разряда на промежуточной диафрагме и по световому пятну на крышке щели. Источник возбуждения спектра — генератор ДГ-2, ток дуги 3—4 А, дуговой промежуток 1,5 мм. При фотографировании спектров стандартных образцов и проб до экспозиции проводят обжиг электродов в течение 10 с. В зависимости от чувствительности фотопластинки экспозиция меняется от 10 до 20 с. При искровом возбуждении используют генератор ИГ-3, включенный по сложной схеме: индуктивность 0,05 мкГ, емкость 0,01 мкФ, ток искры 2 А, время обыскривания (обжига) 60 с, экспозиция 60 с.

Далее поступают следующим образом.

1. Заряжают фотопластинку в кассету, устанавливают кассету в спектрограф и фотографируют миллиметровую шкалу, как указано в работе 1, устанавливают кассету в положении «30 делений» и диафрагму Гартмана в положении «9».

2. Устанавливают электроды в держателе штатива: нижний электрод — первый стандартный образец стали, верхний — графитовый, возбуждают разряд и проводят обжиг, не снимая крышки щели спектрографа.

3. Сняв крышку щели прибора, проводят съемку спектра. Экспонируют подобным образом спектры других стандартных образцов и проб, смещая каждый раз диафрагму Гартмана в положения 7, 6, 4, 3 и 1 и производя каждый раз смену электродов при выключенном генераторе.

4. Устанавливают диафрагму Гартмана в положение 2, 8, 5, железные электроды в держателях штатива и фотографируют спектр железа. Экспозиция 15 с (дуга) и 60 с (искра).

5. Вынимают диафрагму Гартмана из насадки щели спектрографа и вставляют на ее место 9-ступенчатый ослабитель. Устанавливают кассету в положение «60 делений».

6. Фотографируют спектр железа через 9-ступенчатый ослабитель (как указано в пункте 4).

7. Закрывают задвижку кассеты, вынимают кассету из спектрографа, проявляют и сушат фотопластинку.

8. Идентифицируют при помощи спектропроектора ПС-18 аналитические пары спектральных линий, а также несколько близлежащих линий железа и метят их.

9. Фотопластинку со спектрограммой помещают на столик микрофотометра и фотометрируют спектральные линии железа разной интенсивности, полученные через 9-ступенчатый ослабитель по всем ступеням, записывают величины почернений и соответствующие им логарифмы пропусканий ступенек ослабителя ($\lg T$) и строят на миллиметровой бумаге зависимости $S = f(\lg T)$ для каждой спектральной линии в одинаковом масштабе величин почернений и логарифмов пропускания. Получают несколько параллельных кривых. Путем горизонтального переноса точек на одну из кривых получают полную характеристическую кривую фотопластинки для всего диапазона почернений 0,05—2,00.

10. Фотометрируют аналитические пары спектральных линий всех стандартных образцов и проб не менее трех раз каждую и находят средние значения почернений.

11. По характеристической кривой фотопластинки определяют логарифмы интенсивностей, соответствующие почернениям каждой спектральной линии.

12. Рассчитывают разность логарифмов интенсивностей спектральных линий гомологической пары для стандартных образцов и строят график в координатах $\lg(I_a/I_{ср})$—$\lg c$, используя метод наименьших квадратов для расчета коэффициентов градуировочной прямой.

13. По величинам относительных интенсивностей аналитических пар спектральных линий проб определяют по графику логарифмы концентраций кремния в сталях.

14. Находят доверительный интервал результатов анализа и относительное стандартное отклонение.

Результаты трех измерений и величины концентраций заносят в лабораторный журнал в виде следующей таблицы:

Номер стандартного образца и спектра	S_{Fe}	S_{Si}	$\lg I_{Fe}$	$\lg I_{Si}$	$\lg(I_{Si}/I_{Fe})$	$\lg c_{Si}$	c_{Si}, %

1.1.3. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Фотометрия пламени — вид эмиссионного спектрального анализа, в котором источниками возбуждения спектров являются пламена различных видов: ацетилен — воздух, ацетилен — кислород, пропан — воздух, пропан — кислород, водород — воздух и др. Вследствие невысокой температуры в пламенах излучают легко и среднеионизующиеся элементы: щелочные и щелочноземельные металлы, галлий, индий, магний, марганец, кобальт, медь, серебро и ряд других, причем их число растет с увеличением температуры пламени. В наиболее «холодных» пламенах, таких как, например, пропан — воздух, светильный газ — воздух излучают только атомы щелочных и щелочноземельных металлов. Вследствие невысокой температуры спектры, излучаемые пламенами, состоят из небольшого числа спектральных линий, главным образом резонансных, что позволяет выделять характеристическое излучение элементов при помощи светофильтров и использовать простые и имеющие невысокую стоимость спектральные приборы — пламенные фотометры. Кроме атомных спектральных линий в спектрах пламен присутствуют полосы ряда в основном двухатомных молекул и радикалов C_2, CaCl, CaOH и др. Некоторые из них используют в аналитических целях. Так, в случае элементов, образующих термически устойчивые оксиды, которые практически не диссоциируют в пламенах с образованием свободных атомов, молекулярные спектры являются единственным источником аналитического сигнала. Практически не атомизируются в низкотемпературных пламенах оксиды скандия, титана, лантана и других элементов, имеющих относительно невысокие потенциалы ионизации. Наиболее часто фотометрию пламени применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов.

Пламя представляет собой одну из разновидностей низкотемпературной плазмы и всегда содержит некоторое количество свободных электронов и ионов, что подтверждается экспериментально по наличию у него электропроводности. На рис. 1.12 приведена схема строения пламени предварительно полученной смеси светильного газа с воздухом, а также приведены температуры отдельных его участков. Оно состоит из двух областей: внутренней восстановительной и внешней окислительной. Во внутренней протекают первичные реакции термической диссоциации и сгорания компонентов смеси, происходящие при не-

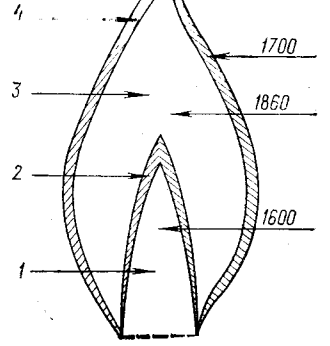


Рис. 1.12. Структура пламени:
1 — восстановительная зона; *2* — внутренний конус; *3* — окислительная зона; *4* — внешний конус

достатке окислителя с образованием CO, C_2 и H_2. Во внешней протекают реакции полного окисления этих соединений с образованием CO_2 и H_2O.

Внутренняя восстановительная область отделена от внешней окислительной реакционной зоной — внутренним конусом, в котором реально и протекают реакции полного окисления. Реакционная зона окрашена в зеленовато-голубой цвет, вследствие излучения молекулярных полос радикала C_2, кроме того, в ней присутствуют молекулы N_2, O_2, CO и другие. Их излучение практически перекрывает весь спектр, поэтому внутренняя восстановительная область не может быть использована для аналитических целей. Внешняя область пламени содержит нагретые до высокой температуры продукты полного сгорания углеводородов, газы воздуха, радикалы и вследствие равновесности реакций также некоторые количества CO, H, O. Она интенсивно излучает в инфракрасной области спектра и мало излучает в видимой и ультрафиолетовой областях, что делает ее удобным источником эмиссии атомных спектров элементов.

При постоянном составе горючей смеси и постоянстве скорости ее выхода из отверстий горелки подачи пламя имеет четко выраженную стабильную структуру. Это объясняется тем, что скорость выхода горючей смеси уравновешивается скоростью движения фронта пламени, перемещающегося навстречу. Получаемая в результате устойчивая плазма обуславливает хорошую воспроизводимость для пламеннофотометрических определений: обычно 2—4%, а иногда 0,5—1,0%. В табл. 1.2 приведены примеры наиболее широко применяемых на практике горючих смесей и средние температуры их пламен.

Определяемые элементы поступают в плазму в виде аэрозоля, получаемого при распылении раствора пробы сжатым окислителем (воздух, кислород). С момента распыления раствора до момента излучения возбужденными атомами происходят сложные процессы. Образуемый при распылении аэрозоль жидкость — газ после испарения растворителя превращается в аэрозоль твердое тело — газ. Затем происходит испарение твердых частиц соли и диссоциация ее молекул, причем второй процесс может происходить в некоторых случаях одновременно с первым. Процессы этой группы являются необратимыми. Атомы определяемого

Таблица 1.2. Средние температуры некоторых пламен

Горючая смесь	Температура, °С	Горючая смесь	Температура, °С
Газ городской сети — воздух	1700—1840	Газ городской сети — кислород	2730
Пропан — воздух	1925	Ацетилен-кислород	3100—3137
Ацетилен — воздух	2125—2397	Ацетилен — оксид азота (N_2O)	3200
Водород — воздух	2000—2045		

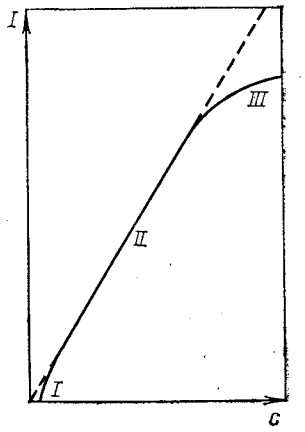


Рис. 1.13. Зависимость интенсивности излучения атомной спектральной линии от концентрации элемента:

I — зона влияния ионизации; *II* — зона прямой пропорциональности; *III* — зона влияния самопоглощения

элемента в дальнейшем могут взаимодействовать с радикалами гидроксила, атомами кислорода, атомами галогенов или ионизироваться. Образующиеся радикалы, содержащие атомы металла, в свою очередь, могут излучать полосатые спектры. Возбуждение свободных атомов металлов может происходить в результате их столкновения с возбужденными молекулами и радикалами плазмы пламени или при поглощении квантов света соответствующей энергии. Каждый из этих процессов протекает в неодинаковой степени для различных пламен, солей металлов и растворителей.

Интенсивность спектральной линии при постоянных условиях пропорциональна количеству введенных в пламя атомов элемента или концентрации соли металла в анализируемом растворе. Однако в реальных случаях эта зависимость может нарушаться вследствие протекания в пламени процессов самопоглощения, ионизации и образования термически устойчивых соединений. На рис. 1.13 представлена зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в растворе. При средних содержаниях определяемого элемента в растворе эта зависимость линейна. Для больших содержаний сказывается влияние самопоглощения эмиссии атомов в плазме и в этом случае интенсивность излучения спектральной линии пропорциональна корню квадратному из концентрации элемента в растворе. При очень низких концентрациях элемента и высокой температуре плазмы проявляется процесс ионизации его атомов и интенсивность излучения спектральной линии пропорциональна квадрату концентрации. В обоих случаях градуировочный график искривляется. Кроме процессов, указанных выше, на ход графика влияет ряд других факторов, поэтому определение элементов в методе фотометрии пламени проводят с использованием серии растворов сравнения. Они должны содержать все вещества, входящие в состав исследуемого раствора, и фотометрироваться в одинаковых с ним условиях.

Результаты пламеннофотометрических определений зависят от множества факторов различной природы, изменение которых может приводить к существенным погрешностям. По механизму влияния их можно разделить на три группы: 1) вязкость, поверхностное натяжение и температура анализируемого раствора; 2) ионизация атомов, самопоглощение резонансного излучения в пламени невозбужденными атомами элемента, образова-

ние в пламени термически устойчивых соединений; 3) взаимное наложение излучения спектральных линий и молекулярных полос, наложение излучения фона пламени на спектральную линию. При распылении раствора на воспроизводимость результатов наиболее существенно влияют вязкость и поверхностное натяжение анализируемого раствора, определяемые его составом и температурой. Увеличение температуры анализируемого раствора на 10—20 °С приводит к росту интенсивности излучения примерно на 4% вследствие уменьшения вязкости раствора. При уменьшении поверхностного натяжения образуется более высокодисперсный аэрозоль и интенсивность спектральных линий увеличивается. Вязкость и поверхностное натяжение можно уменьшить, вводя в анализируемый раствор добавки спиртов (этанол, пропанол и др.) или кетонов (ацетон), и снизить таким путем пределы обнаружения элементов в 2—3 раза. Влияние ионизации можно устранить путем введения в анализируемый раствор спектроскопического буфера, который содержит достаточно легко ионизующийся элемент.

В пламени протекают равновесные процессы, в результате которых образуются молекулы и радикалы, содержащие определяемый элемент, например MO, MCl, MH и др. Устойчивость этих соединений определяется степенью диссоциации при температуре пламени. К наиболее термически устойчивым соединениям в условиях пламен относят оксиды щелочноземельных элементов, урана, лантана, бора, титана и некоторых других элементов. В некоторых случаях в спектре пламени можно наблюдать только молекулярные полосы элемента. Например, степень диссоциации CaO в пламени ацетилен — воздух составляет всего 4,7%. Интенсивность излучения металлов очень чувствительна к изменению анионного состава растворов, причем в подавляющем большинстве случаев (исключая органические анионы) происходит уменьшение интенсивности — «анионный эффект». Наиболее резко уменьшают излучение металлов анионы фосфата и сульфата. По-видимому, при высокой концентрации анионов в растворе затрудняется испарение металлов из твердых частиц аэрозоля, что приводит к снижению концентрации их нейтральных атомов в плазме пламени. Этот же результат может быть следствием появления новых равновесий в плазме при введении анионов и смещения старых. Так, сульфат- и фосфат-ионы образуют в пламени с кальцием устойчивые малолетучие соединения, в частности, фосфат-ион в пламени светильного газа образует соединения с кальцием в отношении 2 : 3, что соответствует соли $Ca_3(PO_4)_2$. Гасящее влияние на излучение щелочноземельных металлов могут оказывать и катионы. Алюминий гасит излучение кальция и стронция вследствие образования алюминатов $Ca(AlO_2)_2$ и $Sr(AlO_2)_2$. Аналогично влияют титан, цирконий, молибден, при этом образуются $CaTiO_3$, $CaZrO_3$, $CaMoO_4$.

Устранение мешающего влияния анионов и катионов на ре-

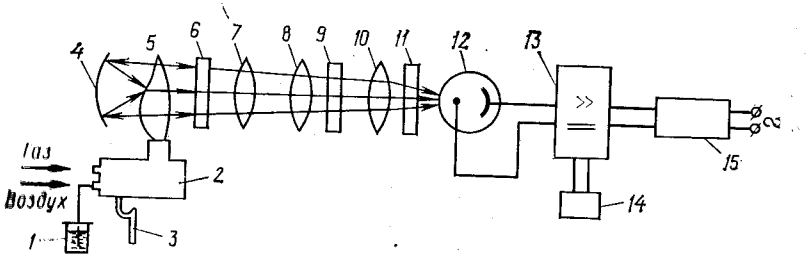


Рис. 1.14. Принципиальная схема пламенного фотометра:

1 — анализируемый раствор; *2* — распылитель; *3* — слив; *4* — рефлектор; *5* — пламя; *6* — диафрагма; *7, 8* — конденсоры; *9* — интерференционный светофильтр; *10* — линза; *11* — защитное стекло; *12* — фотоэлемент; *13* — усилитель; *14* — микроамперметр; *15* — блок питания

зультаты пламенно-фотометрических определений является достаточно трудной проблемой. Например, при определении кальция в растворах, содержащих алюминий, фосфат- или сульфат-ионы, а также в растворах, имеющих сложный и неизвестный состав, кальций осаждают в виде оксалата или вводят так называемые «освобождающие» агенты. Последние связывают алюминий в устойчивые комплексы и мешающие труднолетучие соединения не образуются. Освобождающими агентами являются 8-гидроксихинолин и ЭДТА. Наконец анионный эффект может быть полностью устранен при переходе к высокотемпературным пламенам.

Наиболее широкое распространение в аналитической практике получили пламенные фотометры с интерференционными светофильтрами. Принципиальная оптическая схема такого фотометра представлена на рис. 1.14. Анализируемый раствор распыляется сжатым воздухом в распылителе *2* и подается в пламя *5* в виде аэрозоля. Крупные капли аэрозоля конденсируются на стенках распылителя и удаляются через слив *3*. Устойчивый и мелкодисперсный аэрозоль увлекается в пламя, предварительно смешиваясь с горючим газом. Суммарное излучение пламени, прямое и отраженное рефлектором *4* через диафрагму *6* и конденсаторы *7*, *8* попадает на интерференционный светофильтр *9*, а выделенное им излучение собирается конденсором *10* в сходящийся пучок и, пройдя защитное стекло *11*, попадает на катод фотоэлемента или фотоумножителя *12*. Электрический сигнал после усилителя *13* отклоняет стрелку микроамперметра *14*. В блоке питания *15* находятся автокомпенсационные стабилизаторы и преобразователь напряжения.

Широкое применение находят спектрофотометры, снабженные компьютерами, что позволяет ускорить и автоматизировать выполнение анализа. Разработаны и используются также многоканальные фотометры, имеющие несколько фотоэлементов и светофильтров, или многоканальные спектрофотометры. Эти приборы позволяют проводить одновременное определение нескольких элементов. Фотометры со светофильтрами значительно

менее селективны, чем спектрофотометры, в которых излучение выделяется щелью монохроматора, так как они пропускают излучение близко расположенных линий или полос других элементов. Например, определение кальция по полосе 622 нм затруднено в присутствии натрия, излучающего яркий дублет спектральных линий 589—590 нм. При использовании спектрофотометров бывает необходим учет фона пламени и света, рассеянного монохроматором. В качестве меры селективности обычно используют фактор специфичности F, который показывает, во сколько раз концентрация мешающего элемента в анализируемом растворе должна быть больше, чтобы вызвать такой же отсчет на гальванометре данного прибора. Если концентрация определяемого элемента в растворе c, а концентрация мешающего элемента c_1, то $F=c_1/c$. Пламенные фотометры обычно снабжены интерференционными светофильтрами, монохроматичность которых характеризуется полушириной полосы пропускания $\Delta\lambda$ до ± 5 нм. Факторы специфичности для них колеблются от единиц до нескольких сотен в зависимости от рассматриваемой пары элементов, для спектрофотометров они обычно равны нескольким тысячам.

Пределом обнаружения в пламенной фотометрии считают минимальную концентрацию элемента, которую можно зафиксировать с надежностью $P=0{,}95$.

Работа 1. Определение калия методом градуировочного графика

В низкотемпературном пламени светильный газ — воздух атомные линии излучают щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Для определения калия используют излучение резонансного дублета 766,5 и 769,9 нм ($4^2S_{1/2}$—$4^2P^0_{1/2,\,3/2}$), расположенного на границе видимой и инфракрасной частей спектра. Потенциал возбуждения этих спектральных линий ($E_в$) — 1,62 эВ. Факторы специфичности интерференционных фильтров калия по отношению к излучающим в этих условиях элементам достаточно высоки и достигают нескольких тысяч. Влияние состава анализируемого раствора на интенсивность излучения калия в большой степени зависит от его концентрации и температуры пламени. В пламени светильный газ — воздух ионизация атомов калия незначительно проявляется лишь при его низких концентрациях в растворе порядка 1—2 мкг//мл. Присутствие 2—4 мкг/мл натрия в растворе, содержащем менее 2 мкг/мл калия, увеличивает интенсивность излучения калия. При более высоких концентрациях калия в растворе влиянием легко ионизующихся примесей можно пренебречь. Кислоты и анионы уменьшают интенсивность спектральных линий калия, причем наибольшее влияние оказывают фосфат-ионы. Предел обнаружения калия составляет 0,05 мкг/мл.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ФПЛ, ПАЖ, ПФМ и др.

Компрессор.

Источник возбуждения: пламя светильный газ — воздух.

Раствор хлорида калия с концентрацией калия 100 мкг/мл. Навеску хч KCl 0,0191 г ($F=M_{KCl}/A_K=1{,}907$) вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовление стандартных растворов. Из исходного раствора готовят 6 стандартных растворов с концентрацией калия 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/мл. Для этого 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл исходного раствора хлорида калия вводят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят объем каждого раствора до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. Включают прибор и подготавливают его к измерениям. При правильном соотношении подачи горючего газа и окислителя восстановительные конуса пламени резко очерчены, имеют минимальную высоту и окрашены в зеленовато-голубой цвет. Устанавливают светофильтр на калий. Выводят на нуль стрелку микроамперметра прибора по дистиллированной воде; распыляют раствор сравнения с максимальной концентрацией калия и, изменяя усиление аналитического сигнала, устанавливают стрелку микроамперметра на отсчет 95. Снова распыляют дистиллированную воду до возвращения стрелки в нулевое положение, при необходимости корректируя его рукояткой «установка нуля». Добиваются воспроизводимости крайних значений рабочего диапазона шкалы микроамперметра, поочередно распыляя раствор сравнения с максимальной концентрацией калия и дистиллированную воду. Затем фотометрируют стандартные растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. После каждого раствора промывают систему дистиллированной водой до возвращения стрелки микроамперметра на нуль. Градуировочный график строят в кородинатах: показания микроамперметра — концентрация калия (мкг/мл).

Определение содержания калия в анализируемом растворе. Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют раствор 5 раз и находят концентрацию калия в растворе по градуировочному графику. Рассчитывают содержание калия (в мкг/100 мл).

Работа 2. Определение натрия в растворе методом ограничивающих растворов

Метод основан на фотометрировании дублета спектральных линий натрия 589,6 и 589,0 нм ($3^2S_{1/2}$—$3^2P^0_{1/2,\,3/2}E_в=2{,}1$ эВ), излучаемых его атомами в пламени светильный газ — воздух. Факторы специфичности при определении натрия в присутствии калия, лития и кальция составляют соответственно $n\cdot10^2$, $n\cdot10^1$ и $n\cdot10^3$. Предел обнаружения натрия $1\cdot10^{-7}$%. Метод ограничи-

вающих растворов позволяет получать более точные результаты определений, чем метод градуировочного графика, и заключается в фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией (c_x) определяемого элемента и двух его стандартных растворов, один из которых имеет большую ($c_{э,2}$), а другой меньшую концентрацию ($c_{э,1}$), т. е. $c_{э,1} < c_x < c_{э,2}$. Чем ближе по оси концентраций величины $c_{э,1}$, c_x и $c_{э,2}$, тем точнее результаты. Составы стандартных и анализируемого растворов должны быть близки. Концентрацию c_x рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_{э,1} + (c_{э,2} - c_{э,1})(I_x - I_{э,1})/(I_{э,2} - I_{э,1}), \qquad (1.11)$$

где $I_{э,1}$, $I_{э,2}$ и I_x — отсчеты по прибору для стандартных и анализируемого растворов соответственно.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работа 1.

Раствор хлорида натрия с концентрацией натрия 100 мкг/мл, навеску х.ч. NaCl 0,0254 г ($F = M_{NaCl}/A_{Na} = 2{,}542$) вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы. Приготовление стандартных растворов. В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят четыре стандартных раствора, содержащих 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 мкг/мл натрия разбавлением 1,0; 2,0; 4,0 и 8,0 мл исходного раствора до 100 мл дистиллированной водой.

Определение содержания натрия в анализируемом растворе. Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Устанавливают светофильтр на натрий. Подготавливают прибор к измерениям, как в работе 1, получают отсчет 95 делений для стандартного раствора с максимальным содержанием натрия и нулевой отсчет по дистиллированной воде. Фотометрируют стандартные и анализируемый раствор в следующем порядке: сначала стандартный раствор натрия с минимальной концентрацией, после промывания системы распыления дистиллированной водой — анализируемый раствор и после промывания системы дистиллированной водой — стандартный раствор с максимальной концентрацией. Записывают показания прибора для каждого раствора. Затем фотометрируют остальные стандартные растворы и выбирают такие из них, которые имеют отсчеты наиболее близкие к отсчетам для анализируемого раствора. Если отсчеты для стандартных растворов отстоят достаточно далеко от отсчета анализируемого раствора, то стандартные растворы разбавляют и снова проводят фотометрирование. Рассчитывают содержание натрия в анализируемом растворе (в мкг/100 мл)

Работа 3. Определение кальция методом стандартных добавок

В низкотемпературном пламени светильный газ — воздух свободные атомы кальция практически не присутствуют, наблюдается излучение термически устойчивых радикалов CaOH в виде

интенсивных молекулярных полос с максимумом при 622 нм с пределом обнаружения кальция 0,1 мкг/мл. В присутствии натрия, например при анализе вод, на излучение полосы CaOH накладывается излучение резонансного дублета натрия 589,0—589,6 нм, что искажает аналитический сигнал кальция и завышает результаты его определения. Пламенные фотометры, снабженные интерференционными светофильтрами, имеют низкие факторы специфичности кальция по натрию (10—600). Кроме того, эмиссия CaOH зависит от химического состава пробы. Так, в присутствии Al^{3+}, PO_4^{3-}, Ti^{IV}, Zr^{IV} и других ионов она резко уменьшается.

При анализе растворов неизвестного состава используют метод добавок. Он заключается в измерении аналитических сигналов серии проб одинакового объема, содержащих аликвотные части анализируемого раствора и добавки известных количеств определяемого элемента. Первая проба серии не содержит добавки. Растворы в мерных колбах доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Размер добавки подбирают такой, чтобы аналитический сигнал удваивался по сравнению с сигналом предыдущей пробы серии. Если серия состоит из двух проб, то результаты анализа рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_1 I_x/(I_{x+1} - I_x), \qquad (1.12)$$

где c_x — искомая концентрация кальция в пробе без добавки, мкг/мл; c_1 — концентрация кальция в пробе с добавкой, мкг/мл; I_x — отсчет по микроамперметру для пробы без добавки; I_{x+1} — отсчет по микроамперметру для пробы с добавкой.

В методе двух добавок (серия из трех проб) расчет проводят по следующей формуле, если вторая добавка в два раза больше первой:

$$c_x = [c_1 (I_{x+2} - I_{x+1})/(I_{x+1} - I_x)][I_x/(I_{x+1} - I_x)]. \qquad (1.13)$$

Неизвестную концентрацию кальция в пробе без добавки можно найти и графическим путем (рис. 1.15). Для этого строят зависимость отсчетов по микроамперметру от концентрации добавки в пробе и продолжают прямую линию до пересечения с осью абсцисс. Значение c_x равно расстоянию от точки пересечения до начала координат. Однако иногда линейная зависимость отсутствует, вследствие изменения отношения в пробах концентрации кальция к концентрации мешающего ком-

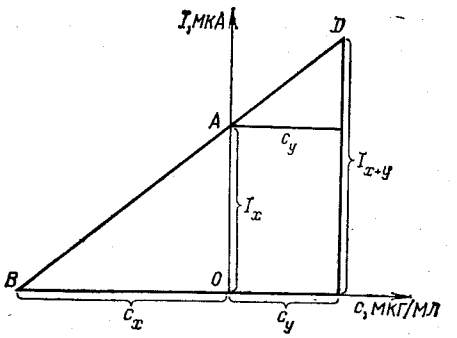


Рис. 1.15. Графический вариант метода добавок

понента, присутствующего в анализируемом растворе. Достаточно часто в таких случаях зависимость интенсивности эмиссии I от концентрации элемента в пробе можно описать функцией:

$$I = Kc_x^m,$$

где K и m — постоянные.

В логарифмической форме:

$$\lg I = m \lg c + \lg K,$$

где m — тангенс угла наклона прямой к оси $\lg c$.

В этом случае измеряют аналитические сигналы четырех растворов: раствора с неизвестной концентрацией x—I_x и трех растворов, содержащих добавки Д, 2Д и 4Д, — $I_{x+Д}$, $I_{x+2Д}$ и $I_{x+4Д}$, где Д — концентрация элемента, внесенная с добавкой. Затем рассчитывают значения трех функций A_1, A_2 и A_3, которые зависят только от отношения $x/Д$ по формулам:

$$A_1 = (\lg I_{2Д} - \lg I_x)/(\lg I_Д - \lg I_x);$$

$$A_2 = (\lg I_{4Д} - \lg I_x)/(\lg I_Д - \lg I_x);$$

$$A_3 = (\lg I_{4Д} - \lg I_x)/(\lg I_{2Д} - \lg I_x).$$

Строят графики зависимости A_1, A_2 и A_3 от $x/Д$ изменяя значения Д. По полученным градуировочным графикам и рассчитанным значениям A_1, A_2 и A_3 находят $x/Д$ и, зная значения Д, находят x. Этот вариант метода добавок позволяет учитывать наложение излучения мешающих спектральных линий или молекулярных полос, а также гасящее влияние анионов на эмиссию щелочных и щелочноземельных элементов, даже в случае образования термостойких соединений.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор соли кальция с концентрацией кальция 100 мкг/мл. Навеску хч $CaCO_3$ 0,0250 г ($F = M_{CaCO_3}/A_{Ca} = 2{,}500$) растворяют в стакане в небольшом объеме 2 M HCl, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы. Определение содержания кальция в питьевой воде. Пробу анализируемой воды разбавляют дистиллированной водой так, чтобы она содержала примерно 100 мкг кальция в 10 мл. В три мерные колбы вместимостью 100 мл переносят по 10 мл разбавленной анализируемой воды и добавляют во вторую и третью колбы соответственно 10 и 20 мл раствора соли кальция. Доводят объемы в колбах до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют полученные растворы, как указано выше, и записывают результаты в форме таблицы:

Номер раствора	Объем разбавленной анализируемой воды, мл	Объем раствора добавки, мл	Концентрация добавки в пробе, мкг/мл	Отсчет, мкА
1	10,00	—	—	
2	10,00	10,00	10,00	
3	10,00	20,00	20,00	

Определяют неизвестную концентрацию c_x графическим или расчетным методом и находят концентрацию кальция С (в мкг/мл) в питьевой воде по формуле

$$c = c_x V_m n / V_p,$$

где V_m — вместимость мерной колбы; V_p — объем аликвотной части анализируемой воды (вода после разбавления); n — степень разбавления питьевой воды.

Если график зависимости I от c не прямолинеен, то применяют логарифмический вариант метода.

Работа 4. Определение калия и лития в растворе

Метод основан на последовательном фотометрировании дублетов спектральных линий калия $4^2S_{1/2}$—$4^2P^0_{1/2,\,3/2}$ 769,9, 766,5 нм ($E_в = 1{,}62$ эВ) и лития $2^2S_{1/2}$—$2^2P^0_{1/2,\,3/2}$ 670,8 нм ($E_в = 1{,}85$ эВ), излучаемых атомами калия и лития в пламени светильный газ — воздух. Факторы специфичности интерференционных светофильтров при определении калия в присутствии лития, натрия и кальция составляют 10^3, а лития в присутствии калия и натрия — 10^2—10^3, что обусловливает хорошую избирательность анализа смеси калия и лития методом фотометрии пламени. Предел обнаружения калия и лития — $5 \cdot 10^{-6}$%.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ с компрессором.

Источник возбуждения — пламя светильный газ — воздух.

Растворы солей калия и лития с концентрацией калия и лития 100 мкг/мл. Навески KCl 0,0191 г ($F = M_{KCl}/A_K = 1{,}907$) и $LiI \cdot 3H_2O$ 0,2722 г ($F = M_{LiI\,3H_2O}/A_{Li} = 27{,}22$) вносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 1, 2, 5, 7 и 10 мкг/мл калия и лития из растворов их солей.

Выполнение работы. Построение градуировочных графиков. Подготавливают прибор к измерениям, устанавливают светофильтр на калий и фотометрируют стандартные растворы, начиная с самого разбавленного. Затем устанавливают светофильтр на литий и фотометрируют те же стандартные растворы. По результатам измерений строят два градуировочных графика в координатах: показания прибора — концентрация элемента (в мкг/мл).

Определение содержания калия и лития в растворе. Анализируемый раствор в колбе вместимостью

100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Далее последовательно фотометрируют раствор по калию и затем по литию, выполняя для каждого элемента 5 измерений. По градуировочным графикам находят концентрации калия и лития и рассчитывают содержание каждого элемента в 100 мл раствора. Находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Работа 5. Косвенное экстракционно-атомно-эмиссионное пламеннофотометрическое определение кадмия

Ионы кадмия образуют прочные комплексы с иодид-ионами: CdI^+, CdI_2, CdI_3^- и CdI_4^{2-}. Метилизобутилкетон (МИБК) *изо*-$CH_4H_9COCH_3$, экстрагирует одновременно из водной фазы CdI_2 и соль щелочного металла иодидкадмиевой кислоты M_2CdI_4. Экстракция солей металлокислот характеризуется удовлетворительной селективностью и зависит от прочности комплексного соединения, диэлектрической проницаемости экстрагента, основности и стерической доступности его электронодонорных функциональных групп и других факторов. Кроме Cd^{II}, МИБК экстрагирует Hg^{II}, Cu^{I}, Pb^{II}, Ag^{I}, Au^{III}, Bi^{III}, Sb^{III} и I_2, т. е. ионы и молекулы, образующие прочные анионные иодидные комплексы. Рассматриваемые элементы имеют средние и высокие потенциалы возбуждения, их атомы в низкотемпературных пламенах, например в пламени пропан — воздух, не возбуждаются.

Косвенное экстракционно-пламеннофотометрическое определение кадмия основано на экстракции МИБК соли щелочного металла иодидкадмиевой кислоты, распылении экстракта в низкотемпературное пламя и фотометрировании излучения щелочного металла. В качестве комплексообразующего реагента при определении кадмия используют иодид лития, имеющий низкую собственную растворимость в органической фазе данной экстракционной системы и, хотя его концентрация в водной фазе велика влиянием реагента на аналитический сигнал при определении микрограммовых концентраций кадмия можно пренебречь. Кроме того интерференционные фильтры пламенных фотометров имеют высокие факторы специфичности на литий. Интенсивность излучения щелочного металла линейно пропорциональна концентрации кадмия в водной фазе. Градуировочный график строят в координатах: показания прибора — концентрация кадмия в стандартных растворах. Предел обнаружения кадмия 1 мкг/мл. Воспроизводимость 3% (отн.).

Экстракционно-пламеннофотометрический метод является по существу гибридным методом анализа, так как объединяет в единое целое селективное отделение элементов и их последующее определение. Он существенно расширяет возможности пламеннофотометрических определений с использованием доступных низкотемпературных пламен и простых спектральных приборов невысокой стоимости.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ, ПФМ с компрессором.

Источник возбуждения — пламя — светильный газ — воздух.

Мотор с полиэтиленовой мешалкой.

Автотрансформатор.

Полиэтиленовый капилляр для введения экстракта в распылитель.

Метилизобутилкетон, чда.

Раствор иодида лития с концентрацией лития 0,10 *М* и pH=3. Растворяют 18,79 г $LiI \cdot 3H_2O$ в $5 \cdot 10^{-4}$ *М* растворе H_2SO_4 в колбе вместимостью 1 л.

Раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 1000 мкг/мл ($F = M_{3CdSO_4 \cdot 8H_2O}/3A_{Cd} = 2{,}282$). Навеску $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ 0,2282 г вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки $5 \cdot 10^{-4}$ *М* раствором серной кислоты и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор соли кадмия с концентрацией кадмия 100 мкг/мл. Переносят 10 мл раствора соли кадмия в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки $5 \cdot 10^{-4}$ *М* раствором серной кислоты и тщательно перемешивают.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 4, 8, 10, 15 и 20 мкг/мл кадмия, из рабочего раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 4, 8, 10, 15 и 20 мл рабочего раствора соли кадмия, доводят объемы до метки $5 \cdot 10^{-4}$ *М* раствором серной кислоты и тщательно перемешивают. Для получения экстрактов в пять кварцевых стаканов вместимостью 100 мл помещают по 5 мл стандартных растворов соответствующих концентраций, по 5 мл 0,1 *М* раствора LiI и по 5 мл метилизобутилкетона. Проводят экстракцию поочередно. Для этого погружают в экстракционную систему полиэтиленовую мешалку, соединенную с мотором, так чтобы ее конец находился на границе двух фаз. Плавно поворачивая ручку автотрансформатора, увеличивают число оборотов мешалки до скорости, при которой образуется эмульсия, но разбрызгивания пробы не происходит. Время экстракции — 3 мин. Переливают эмульсию в пробирку и дают экстракционной системе расслоиться. Отбирают прозрачный экстракт (2—3 мл) пипеткой и фильтруют через бумажный фильтр («синяя лента») в стеклянные стаканы.

Выполнение работы. Построение градуировочных графиков. Настраивают прибор так же, как и при анализе водных растворов, устанавливают светофильтр на литий и фотометрируют стандартные экстракты, начиная с самого разбавленного. Нуль микроамперметра устанавливают по метилизобутилкетону. После каждого измерения распылительную систему промывают метилизобутилкетоном до возвращения стрелки в нулевое положение. Градуировочный график строят в координатах: показания микроамперметра — концентрация кадмия в одном стандартном растворе.

Определение содержания кадмия в растворе. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки раствором $5 \cdot 10^{-4}$ *М* серной кислоты и тщательно перемешивают. Переносят в кварцевый стакан вместимостью 100 мл 5 мл анализируемого раствора, 5 мл 0,1 *М* раствора LiI и 5 мл метилизобутилкетона. Экстракцию кадмия и фотометрирование проводят так же, как и в случае стандартных водных растворов. Получают не менее трех результатов и по градуировочному графику находят концентрацию кадмия.

1.1.4. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия

Атомно-абсорбционный метод основан на резонансном поглощении характеристического излучения элемента его невозбужденными атомами, находящимися в свободном состоянии, т. е. в состоянии атомного «пара». В результате поглощения кванта света валентный электрон атома возбуждается и переходит на ближайший разрешенный энергетический уровень, а резонансное излучение, проходящее через плазму, ослабляется. Ослабление резонансного излучения элемента, падающего на плазму с интенсивностью I_0, до интенсивности I для выходящего светового потока происходит по экспоненциальному закону, который идентичен закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 e^{-Klc}, \qquad (1.14)$$

где K — коэффициент поглощения, рассчитанный на моль элемента для центра линии поглощения; l — толщина поглощающего слоя плазмы; c — концентрация поглощающих атомов.

После логарифмирования этого выражения и перехода от натуральных к десятичным логарифмам получают зависимость:

$$A = \lg I_0/I = klc, \qquad (1.15)$$

где A — абсорбция поглощающего слоя плазмы; k — атомный коэффициент абсорбции.

При постоянной толщине поглощающего слоя градуировочный график, построенный в координатах A—c, представляет собой прямую, проходящую через нулевую точку. Так как подавляющее большинство свободных атомов находится в основном состоянии, то значения атомных коэффициентов абсорбции для элементов очень высоки и достигают $n \cdot 10^8$, что примерно на три порядка выше молярных коэффициентов поглощения светового излучения, полученных для растворов ($\varepsilon = n \cdot 10^5$). Это в известной степени обусловливает низкие абсолютные и относительные пределы обнаружения элементов атомно-абсорбционным методом: первые составляют 10^{-12}—10^{-14} г, вторые —10^{-5}—10^{-8}%. Для атомизации вещества в атомно-абсорбционной спектрофотометрии используют пламена различных типов и электротермические атомизаторы. Последние основаны на получении поглощающего слоя свободных атомов элемента путем импульсного термического испарения вещества: кювета Львова, графитовый трубчатый атомизатор, лазерный испаритель и др. Пламенная атомизация вещества получила большое распространение в аналитической практике, так как она обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-6}—10^{-7}%) и хорошую воспроизводимость результатов анализа (1—2%) при достаточно высокой скорости определений и небольшой трудоемкости. Для наиболее доступных низкотемпературных пламен число элементов, определяемых методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, значительно больше, чем

методом фотометрии пламени, так как роль плазмы ограничена только атомизацией вводимых в нее веществ. По технике эксперимента оба метода близки: анализируемое вещество переводят в раствор, который затем распыляют в пламя. Аналогичны и помехи, имеющие физическую и физико-химическую природу (см. разд. 1.1.3). Спектральные помехи в атомно-абсорбционной спектрофотометрии практически отсутствуют, так как линии поглощения имеют небольшую ширину, а разрядные лампы с полым катодом не излучают молекулярных полос.

Спектр атомного поглощения элемента проще эмиссионного, так как состоит только из спектральных линий резонансной серии. В то же время среди линий резонансной серии имеются такие, которые в спектре эмиссии отсутствуют вследствие высоких потенциалов их возбуждения. Последние спектральные линии некоторых элементов (Co, Cr) смещены в спектре абсорбции в более коротковолновую область по сравнению с наиболее яркой эмиссионной спектральной линией.

Концентрация свободных атомов элемента зависит не только от его концентрации в анализируемом растворе, но и от степени диссоциации молекул, в виде которых он вводится в пламя или же образующихся в результате химических реакций, протекающих в плазме. Вследствие этого при атомно-абсорбционном определении элементов, дающих термически устойчивые оксиды, например алюминия, кремния, ниобия, циркония и других, требуются высокотемпературные пламена, например ацетилен — оксид азота (N_2O). Тем не менее в низкотемпературных пламенах (пламя пропан — воздух) атомизируется большинство металлов, не излучающих в этих условиях вследствие высоких потенциалов возбуждения их резонансных линий: медь, свинец, кадмий, серебро и др. Всего методом атомной абсорбции определяют более 70 различных элементов в веществах различной природы: металлах, сплавах, горных породах и рудах, технических материалах, нефтепродуктах, особо чистых веществах и др. Наибольшее применение метод находит при определении примесей и микропримесей, однако его используют и для определения высоких концентраций элементов в различных объектах. К недостаткам атомно-абсорбционной спектрофотометрии следует отнести высокую стоимость приборов, одноэлементность и сложность оборудования.

Определение элементов в атомно-абсорбционном методе заключается в измерении относительной интенсивности двух световых потоков. Один из них проходит через плазму с введенным в нее анализируемым веществом, другой является контрольным. Окончательный аналитический сигнал может быть получен двумя способами. Последовательное во времени измерение интенсивности одного светового потока, прошедшего через поглощающий слой без анализируемого вещества и затем измерение интенсивности светового потока, прошедшего через пламя с анализируемым веществом, проводят, используя однолучевые при-

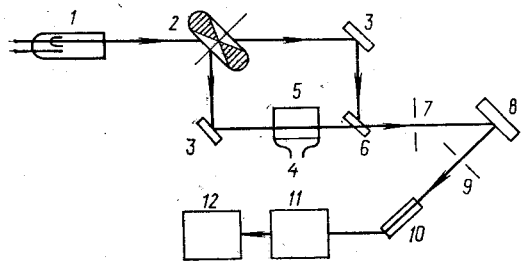


Рис. 1.16. Принципиальная схема двулучевого атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — лампа с полым катодом; *2* — модулятор; *3* — зеркала; *4* — щелевая горелка; *5* — пламя; *6* — тонкая пластинка, обеспечивающая наложение двух лучей; *7* — входная щель монохроматора; *8* — диффракционная решетка; *9* — выходная щель; *10* — фотоумножитель; *11* — усилитель; *12* — измерительный блок

боры. Применение однолучевых приборов возможно только при высокой стабильности атомизатора и источника монохроматического излучения. Одновременное измерение интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через пламя с анализируемым веществом, а другой нет, проводят с двулучевыми атомно-абсорбционными спектрофотометрами. Принципиальная схема такого прибора с пламенной атомизацией анализируемого вещества представлена на рис. 1.16.

Одна часть монохроматического излучения элемента от лампы с полым катодом проходит через пламя *5* и фокусируется на входной щели *7* монохроматора. Другая часть светового потока минует пламя и затем совмещается с первой с помощью тонкой пластинки *6*. Выделенное монохроматическое излучение попадает на фотоумножитель или фотоэлемент *10*. Ток усиливается в блоке *11* и регистрируется измерительным прибором *12*. Раствор поступает в пламя через горелку (атомизатор) *4*. Важнейшей проблемой в атомной адсорбции является отделение резонансного излучения элемента в пламени при данной длине волны от аналитического сигнала. Для этого падающее на поглощающий слой и контрольное (не проходящее через пламя) излучение модулируют или с помощью вращающегося диска *2* с отверстиями, или путем питания лампы с полым катодом переменным или импульсным током. Усилитель *11* имеет максимальный коэффициент усиления для той же частоты, с которой модулируется излучение полого катода. Лампы с полым катодом обычно одноэлементны и чтобы определить другой элемент, нужно сменить лампу, что увеличивает время анализа. Многоэлементные лампы, которые используют в атомно-абсорбционных многоканальных спектрофотометрах, позволяют одновременно определять несколько элементов. Атомно-абсорбционный метод может быть полностью автоматизирован, начиная от подачи проб до обработки результатов измерений. При этом производительность метода составляет до сотен определений в 1 ч.

Работа 1. Определение меди в растворе

Метод основан на поглощении атомами меди в пламени пропан — бутан — воздух резонансного излучения спектральной линии 324,7 нм ($4^2S_{1/2}$—$4^2P^0_{3/2}$), получаемого от лампы с полым катодом.

Приборы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS-1 с щелевой горелкой.

Атомизатор: пламя пропан — бутан — воздух.

Лампа с полым катодом.

Раствор соли меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с концентрацией меди 1000 мкг/мл. Навеску $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ хч 1,965 г ($F = M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} / A_{Cu} = 3{,}929$) растворяют в 50 мл H_2SO_4 (1 : 20), переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор соли меди с концентрацией меди 100 мкг/мл. Переносят 10 мл исходного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Приготовление стандартных растворов. Готовят четыре стандартных раствора, содержащих соответственно 1, 2, 4 и 8 мкг/мл меди. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 1,00; 2,00; 4,00 и 8,00 мл рабочего раствора соли меди, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. Включают прибор, устанавливают в рабочее положение лампу с полым катодом на медь и дают прогреться электронной системе в течение 15—30 мин. Доводят разрядный ток лампы до значения, указанного в инструкции. Устанавливают необходимые усиления, напряжения для фотоумножителя и постоянной времени. Выводят на щель монохроматора аналитическую линию меди 324,7 нм по максимальному отклонению стрелки измерительного прибора. Устанавливают измерительную стрелку на «100» по шкале пропускания *T*, или на «0» по шкале поглощения *A*, изменяя ширину щели. Ширина щели не должна превышать 0,1 мм. В противном случае увеличивают напряжение тока для фотоумножителя или степень усиления. Устанавливают по ротаметрам вначале нужный расход воздуха (480 л/ч), затем пропан-бутановой смеси и поджигают пламя. Поджиг начинают несколько раньше, чем подачу горючего газа. Проверяют работу распылителя и стабильность пламени. Внутренний конус пламени должен иметь минимальную высоту при сохранении зеленовато-голубой окраски. Корректируют нуль прибора при распылении в пламя дистиллированной воды. Поочередно фотометрируют стандартные растворы не менее трех раз каждый, начиная с наименее концентрированного. После каждого стандартного раствора устанавливают нулевое поглощение прибора по дистиллированной воде. По результатам измерения абсорбции стандартных растворов строят градуировочный график в координатах абсорбция — концентрация меди (в мкг/мл).

Определение содержания меди в растворе. Анализируемый раствор в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют анализируемый раствор так же, как и эталонные, предварительно проверив положение нуля прибора по дистиллированной воде, не менее 5 раз. Рассчитывают содержание меди в 100 мл раствора, находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

Работа 2. Определение свинца в растворе

Метод основан на поглощении атомами свинца в пламени пропан — бутан — воздух резонансного излучения спектральной линии 283,3 нм (6^3P_0—$7^3P^0_1$), получаемого от лампы с полым катодом.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор соли свинца с концентрацией 1000 мкг/мл. Навеску $Pb(NO_3)_2$ хч 1,599 г ($F=M_{Pb(NO_3)_2}/A_{Pb}=1{,}599$) растворяют в дистиллированной воде с добавлением 1 мл концентрированной азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор соли свинца с концентрацией свинца 100 мкг/мл. Переносят 10 мл исходного раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих соответственно 5, 10, 15, 20 и 25 мкг/мл свинца. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 и 25,00 мл рабочего раствора соли свинца, доводят объемы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. Фотометрируют стандартные растворы, как указано в работе 1, и строят градуировочный график в координатах абсорбция — концентрация свинца (в мкг/мл).

Определение содержания свинца в растворе. Анализируемый раствор в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют анализируемый раствор также, как стандартные не менее 6 раз, предварительно проверив положение нуля прибора по дистиллированной воде. По градуировочному графику находят концентрацию свинца в анализируемом растворе и рассчитывают его содержание в граммах. Находят доверительный интервал и относительное стандартное отклонение.

1.2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В аналитической оптической молекулярной спектроскопии наблюдают и исследуют аналитические сигналы в области 100—800 нм, вызванные электронными переходами внешних валентных электронов. Поглощение излучения в ИК- и микроволновой области, связанное с изменением вращения и колебания молекул, часто используют в целях идентификации различных соединений. Методы аналитической оптической молекулярной спектроскопии удобны для решения практических задач широкого профиля и имеют наибольшее значение в аналитической химии.

1.2.1. Фотометрия

Фотометрический метод количественного анализа основан на способности определяемого вещества, компонента смеси или их окрашенных аналитических форм поглощать электромагнитное

излучение оптического диапазона. Концентрацию поглощающего вещества определяют, измеряя поглощение. Поглощение при определенной длине волны является, таким образом, материальным воплощением информации о качестве и количестве определяемого вещества и составляет аналитический сигнал.

В фотометрическом анализе используют поглощение электромагнитного излучения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т. е. в интервале длин волн 400—780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением, изменением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно — закону Бугера — Ламберта — Бера.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто используют реакции комплексообразования ионов определяемых элементов с неорганическими и особенно с органическими реагентами, реже реакции окисления-восстановления, синтеза и других типов. В органическом фотометрическом анализе чаще применяют реакции синтеза окрашенных соединений, которыми могут быть азосоединения, полиметиновые и хиниминовые красители, аци-формы нитросоединений и др. Иногда используют собственную окраску веществ.

Общая схема выполнения фотометрического определения едина и включает следующие стадии.

1. Подготовка пробы и переведение определяемого вещества или компонента в раствор, конкретно, в реакционноспособную, в зависимости от химизма аналитической реакции, форму.

2. Получение окрашенной аналитической формы определяемого вещества в результате проведения цветной реакции при оптимальных условиях, обеспечивающих ее избирательность и чувствительность.

3. Измерение светопоглощения раствора аналитической формы, т. е. регистрация аналитического сигнала при определенных условиях, отвечающих его локализации и наибольшей интенсивности.

4. Проверка результата анализа, оценка его воспроизводимости и выдача окончательного результата с метрологической оценкой.

Для осмысленного выполнения практических задач необходимо вспомнить некоторые важнейшие вопросы теории метода.

Электронные переходы и спектры поглощения. Поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходами электронов между электронными уровнями из основного в возбужденное состояние. Через $\approx 10^{-9}$ с частица, поглотившая квант, переходит обратно в основное состояние и вновь оказывается способной поглощать фотоны. Энергия, выделяющаяся при этом переходе, рассеивается в окружающей среде в виде тепла. Молекулы некоторых веществ могут терять энергию поглощенных квантов в виде фотонов, когда реализуется явление фотолюминесценции (см. разд. 1.2.5).

Каждому электронному состоянию соответствует набор колебательных подуровней, поэтому в спектре поглощения наблюдается система полос поглощения, соответствующих электронным переходам между подуровнями основного и возбужденного состояний. В фотометрическом анализе поглощающее вещество обычно находится в растворе, поэтому межмолекулярное взаимодействие поглощающего вещества и растворителя значительно увеличивает ширину полосы поглощения. Для каждого поглощающего вещества имеется определенное распределение интенсивности поглощения по длинам волн. При этом на кривой поглощения, называемой спектром, имеется один или несколько максимумов.

Одним из условий возможности поглощения молекулой данного кванта является отличие от нуля момента перехода R_{01}, или по крайней мере одного из его компонентов (R_{01x}, R_{01y}, R_{01z}). При этом вероятность поглощения и связанная с ней интенсивность поглощения пропорциональны величине $|R_{01}|^2$. В многоатомных молекулах разрешены переходы между электронными уровнями, соответствующими электронным состояниям с различной симметрией распределения заряда, и переходы без изменения суммарного спина системы (синглет-синглетные переходы). Им в спектре чаще всего соответствуют полосы интенсивного поглощения. В отличие от них электронные переходы с изменением спина (например, синглет-триплетные) запрещены. В фотометрическом анализе за поглощение аналитических форм ответственны именно переходы без изменения спина. Теоретическое рассмотрение спектров поглощения сложно и не всегда осуществимо, поэтому при химико-аналитическом использования электронных спектров, как правило, исходят из эмпирически полученного материала.

Цветность как способность к поглощению определенных квантов электромагнитного излучения оптического диапазона определяется электронным строением молекулы. Обычно ее

связывают с наличием в молекуле так называемых хромофорных групп, к которым относят группировки атомов, обусловливающие поглощение электромагнитного излучения веществом в видимой и УФ-областях спектра. Конкретные хромофорные группы обусловливают возможность осуществления определенных электронных переходов.

За формирование аналитического сигнала ответственными являются $d \longrightarrow d^*$ переходы, переходы, с переносом заряда $d \longrightarrow \pi^*$, $\pi \longrightarrow d^*$ и $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходы. $d \longrightarrow d^*$-Переходы характерны для аква-ионов и некоторых комплексов соединений d-элементов с неполностью заполненными d-орбиталями, когда возможность осуществления переходов возникает вследствие нарушения симметрии распределения электронной плотности и расщепления основного электронного состояния иона металла в поле лиганда. Переходы с переносом заряда возможны при наличии в молекуле или сложном ионе доноров и акцепторов электронов, когда имеет место электронный переход с орбитали, локализованной на атоме акцептора, на орбитали, локализованные на атоме донора или, реже, наоборот, что, например, объясняет интенсивную окраску тиоцианата железа (III), гетерополисоединений, сложных ионов типа MnO_4^-, CrO_4^{2-}, комплексов d-элементов с бесцветными органическими реагентами, например, никеля с диметилглиоксимом, железа с 1,10-фенантролином и молекул органических соединений, когда в них одновременно входят электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

$\pi \longrightarrow \pi^*$-Переходы свойственны молекулам органических соединений с сопряженными С—С-связями, когда ввиду делокализации — обобществления — π-электронов энергия их возбуждения снижается и становится равной энергии квантов электромагнитного излучения оптического диапазона. $\pi \longrightarrow \pi^*$-Переходы обусловливают окраску многих органических соединений, используемых в органическом фотометрическом анализе в качестве аналитических форм определяемых веществ, например, азосоединений, полиметиновых, хининиминовых, трифенилметановых и др. Если молекула органического соединения вследствие наличия комплексообразующих групп способна образовывать комплексы с ионами металлов, то происходящее при этом изменение энергии π-электронов и, следовательно, $\pi \longrightarrow \pi^*$-перехода вызывает появление или изменение окраски комплекса по сравнению с исходным соединением при данном pH раствора за счет изменения их спектров. Такое органическое соединение называют органическим аналитическим реагентом, а группировку атомов, обеспечивающую взаимодействие этого реагента с ионами металлов — функционально-аналитической группой. Свойства таких комплексообразующих реагентов широко используют на практике. К их числу относят, например, такие широкораспространенные реагенты, как арсеназо III, эриохромовый черный Т, ксиленоловый оранжевый, дитизон и многие другие.

Использование наиболее интенсивных полос поглощения в спектре аналитической формы обеспечивает наименьший предел обнаружения. Интенсивность поглощения может быть охарактеризована интегральным молярным коэффициентом поглощения ε или определяемым экспериментально средним молярным коэффициентом поглощения $\bar{\varepsilon}$ и коэффициентом поглощения в максимуме полосы поглощения $\varepsilon_{\lambda\text{макс}}$ или при данной длине волны ε_λ.

Основной закон поглощения. При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока I согласно закону Бугера — Ламберта — Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda lc}, \qquad (1.16)$$

где I_0 — интенсивность падающего потока; ε_λ — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l — толщина поглощающего слоя; c — концентрация поглощающего вещества, моль/л.

или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda lc \qquad \lg (I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda lc. \qquad (1.17)$$

Величину $\lg(I_0/I)$ в (1.17) характеризующую поглощательную способность вещества в растворе, называют оптической плотностью. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют поглощением или светопоглощением и обозначают буквой A. Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрации и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны.

Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют только шкалу пропускания T (%):

$$T = (I/I_0)\,100.$$

Поэтому показания таких приборов при выполнении фотометрических определений необходимо пересчитывать на поглощение по формуле:

$$A = \lg (1/T)\,100 = 2 - \lg T. \qquad (1.18)$$

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика.

При этом молярный коэффициент поглощения, определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/л. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения k. Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon_\lambda \approx n \cdot 10^5$. Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\approx n \cdot 10^4$ и даже $(1—2) \cdot 10^5$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера — Ламберта — Бера (1.17), можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний вещества $c_{\text{мин}}$ по формуле:

$$c_{\text{мин}} = A_{\text{мин}}/\varepsilon_\lambda l,$$

полагая $l = 1$ см и $A_{\text{мин}} = 0{,}005$, получим $c_{\text{мин}} = 0{,}005/(10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощающего слоя или сконцентрировать вещество, например путем экстракции.

Закон Бугера — Ламберта — Бера строго справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях. Применительно к аналитическим целям условия таковы: постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом выбранной аналитической реакции и условиями ее проведения; монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока, его ограниченная интенсивность и параллельность, определяемые в основном конструктивными особенностями фотометрического прибора, в частности, способом монохроматизации излучения; постоянство температуры.

Если раствор аналитической формы не подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера, то это приводит к появлению систематических погрешностей при определении концентрации вещества в растворе по прямолинейному градуировочному графику. Следует отметить, что при устойчиво воспроизводимой нелинейности градуировочного графика также возможно получение достаточно точных результатов анализа. Однако подчинение раствора аналитической формы закону Бугера — Ламберта — Бера в общем случае все же остается основным условием его использования в фотометрическом анализе.

Причинами несоблюдения закона Бугера — Ламберта — Бера могут быть химические и инструментальные факторы. Химические причины обусловлены участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с аналитической. Схема, приведенная на рис. 1.17, для гипотетического случая определения иона металла M с реагентом H_nR дает общее представление о важнейших из этих побочных реакций. Следовательно, исключительно важное значение имеет обеспечение протекания основной аналитической реакции и подавление побочных, что возможно только при знании химизма осуществляемой аналитической реакции с целью управления им в желательном направлении. При определении ионов металлов с использованием некоторых комплексообразующих реагентов можно найти оптимальные ус-

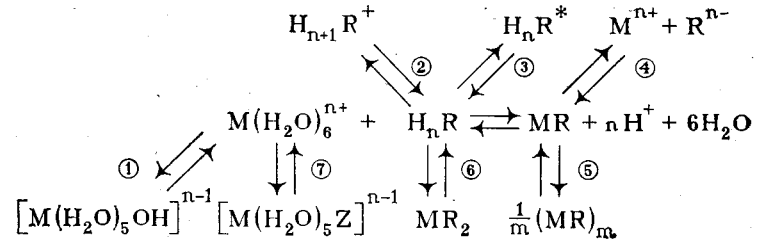


Рис. 1.17. Возможные химические причины отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера при фотометрическом определении иона металла M^{n+} с органическим реагентом H_nR:

1 — гидролиз иона металла; *2* — протонирование реагента; *3* — таутометрия реагента; *4* — ионизация комплекса; *5* — полимеризация комплекса; *6* — образование комплекса другого состава; *7* — конкурирующее комплексообразование иона металла с посторонним лигандом

ловия реакции и расчетным путем. Как правило, рекомендуемые условия фотометрического определения оптимизированы, и поэтому при выполнении определений необходимо строго соблюдать изложенный в методике способ работы.

Инструментальные факторы, обусловливающие отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера, связаны с недостаточной монохроматичностью лучистого потока и проявляются чаще всего при работе на фотоэлектроколориметрах. Это объясняется тем, что «монохроматизация» в этих приборах достигается с помощью светофильтров, пропускающих излучение в определенных интервалах длин волн. При работе с обычными светофильтрами, пропускающими излучение в достаточно широком интервале длин волн, результатом измерения является интегральное поглощение. По мере увеличения концентрации поглощающего вещества может измениться контур полосы поглощения или какого-то участка спектра. Поэтому поглощение, измеренное в интервале длин волн, соответствующем этому участку, будет возрастать не вполне симбатно увеличению концентрации. При этом прямопропорциональная зависимость между интегральным поглощением и концентрацией поглощающего вещества нарушается. Это явление наблюдается чаще всего для растворов желтого цвета и при работе на приборах старых моделей. При использовании светофильтров с меньшей полосой пропускания, например интерференционных, а также при работе на более совершенных приборах — спектрофотометрах этот эффект сильно уменьшается или устраняется вовсе.

Если в растворе имеется несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое из них поглощает независимо от других. Поэтому суммарное поглощение при данной длине волны A_λ будет равно сумме поглощений отдельных компонентов при той же длине волны:

$$A_\lambda = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

Принцип аддитивности может быть положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. Так, измеряя поглощение смеси двух окрашенных веществ при двух различных длинах волн и зная их молярные коэффициенты поглощения при этих длинах волн, можно составить два уравнения с двумя неизвестными — концентрациями поглощающих веществ. Решение системы уравнений позволяет найти концентрации обоих веществ.

Условия фотометрического определения и их оптимизация. Фотометрическое определение выполняют при оптимальных условиях, обеспечивающих полноту образования аналитической формы в растворе и отсутствие или минимизацию отклонений от закона Бугера — Ламберта — Бера. Важнейшие из них: оптимальное значение pH раствора, достаточный избыток реагента, обеспеченная избирательность аналитической реакции и выбор наилучших условий измерения поглощения.

Для выбора оптимального значения pH при постоянных концентрациях определяемого вещества и реагента изучают влияние pH на интенсивность окраски раствора при определенной длине волны, ориентируясь на область наибольшего поглощения в случае бесцветного реагента. Для окрашенных растворов оптимум соответствует наибольшему различию в поглощении аналитической формы и исходных реагентов. Наиболее благоприятная ситуация складывается тогда, когда небольшие изменения pH практически не влияют на светопоглощение раствора при условии, что само поглощение по возможности максимально. С химической точки зрения влияние pH сказывается на ионном состоянии определяемого элемента или вещества и исходных реагентов, равновесии аналитической и побочной реакций, выходе и кинетической устойчивости аналитической формы. Постоянное значение pH в фотометрируемом растворе поддерживают соответствующими буферными растворами или достаточными количествами кислот или щелочей.

Аналитический реагент должен быть введен в количестве, достаточном для превращения всего определяемого вещества (в определенном интервале концентраций) в аналитическую форму. Из приведенной на рис. 1.18 схемы видно, что оптимальная концентрация реагента соответствует практически полному переведению определяемого вещества на верхней границе диапазона определяемых содержаний в аналитическую форму. Это

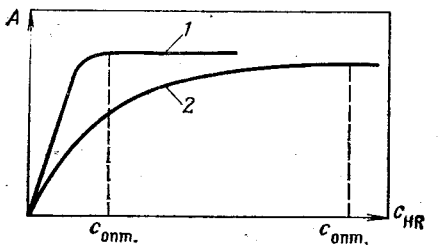


Рис. 1.18. Выбор оптимальной концентрации реагента при фотометрическом определении:

1 — при образовании устойчивого комплекса; *2* — при образовании малоустойчивого комплекса

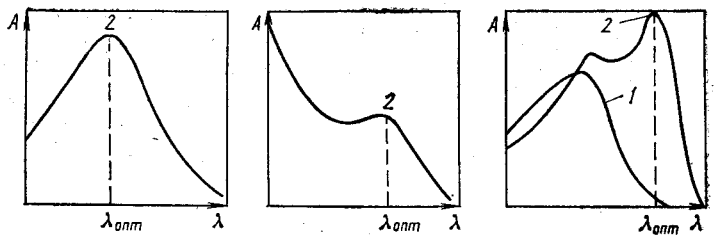


Рис. 1.19. Принцип выбора оптимальной длины волны при фотометрическом определении:
1 — поглощение исходного реагента; *2* — поглощение аналитической формы

проявляется в том, что дальнейшее прибавление реагента уже не изменяет выход продукта реакции и светопоглощения раствора.

Фотометрируемый раствор должен оставаться истинным во всем диапазоне исследуемых концентраций. Если это условие не соблюдается, необходимо перейти в область более низких концентраций, или применять защитные коллоиды, препятствующие образованию твердой фазы, или изменить схему всего определения. Нерастворимые в воде аналитические формы довольно часто можно избирательно извлекать из водной фазы в органическую путем экстракции. Обычно объем экстракта меньше объема водной фазы, поэтому при экстракции осуществляется также еще и абсолютное концентрирование определяемого вещества, что позволяет снизить предел обнаружения.

В любом варианте фотометрического анализа поглощение аналитической формы определяют при оптимальной длине волны, если работают на спектрофотометре, или в оптимальном интервале длин волн, обеспечиваемом светофильтром при работе на фотоэлектроколориметре. При этом ориентируются на наибольшее различие в поглощении аналитической формы и исходных реагентов. Необходимо учитывать в их спектрах число максимумов поглощения, их высоту, форму контура полосы поглощения (рис. 1.19), чувствительность фотометрического прибора в данной спектральной области.

Разность между максимумами полос поглощения аналитической формы и исходного реагента в фотометрическом анализе называют контрастностью цветной реакции. Чем больше контрастность, тем удобнее данная реакция для фотометрии.

Поглощение раствора аналитической формы всегда измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого принимают за оптический нуль. Раствор сравнения содержит все исходные вещества за исключением определяемого.

На практике определяемому веществу или элементу всегда сопутствуют другие компоненты смеси, влияние которых на аналитическую реакцию может исказить результаты определения. Для обеспечения необходимой избирательности используют раз-

личие в физических и химических свойствах определяемых веществ, их аналитических форм, аналитических реакций определяемого и сопутствующих компонентов. Общие приемы достижения избирательности состоят в получении характерной окраски аналитической формы, отличающейся от окраски побочных продуктов, в использовании маскирующих реагентов, связывающих ионы мешающих элементов в малодиссоциирующие комплексы, в проведении реакций, оптимальных только для определяемого компонента смеси, в использовании различия растворимости аналитических форм определяемого и сопутствующего компонентов в воде и в органических растворителях и другие приемы.

В зависимости от характера решаемой практической задачи фотометрическое определение можно выполнить собственно фотометрическим или спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение раствора на приборе с низкой или высокой степенью монохроматизации, т. е. на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре. Так как характеризующий чувствительность фотометрического определения молярный коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения $\varepsilon_{\lambda_{макс}}$ больше среднего $\bar{\varepsilon}$, то спектрофотометрический метод дает выигрыш в чувствительности и точности определения и позволяет поэтому определять меньшие количества вещества.

Погрешности фотометрического определения складываются из общих погрешностей, свойственных химико-аналитическим работам, и кроме того из специфических погрешностей метода, возникающих вследствие неправильного проведения химической реакции, использования грязных кювет, невоспроизводимости установки кювет в фотометрическом приборе и неточной настройки его на оптический нуль, нестабильности работы используемого в приборе источника сплошного излучения и функционирования фотометрической схемы, а также за счет погрешностей при построении градуировочного графика. Естественно, что эти погрешности могут быть сведены к минимуму тщательной и аккуратной работой.

Объективные погрешности фотометрии вытекают из сущности законов поглощения. При отсутствии систематических погрешностей, т. е. при прохождении градуировочного графика через начало координат, относительная погрешность определения концентрации s_c/c составляет:

$$s_c/c = (s_A/A) + (s_\varepsilon/\varepsilon) + (s_l/l). \qquad (1.19)$$

Значение ε обычно велико, а отношение $s_\varepsilon/\varepsilon$ мало, столь же мало значение s_l/l, поэтому наибольший вклад в суммарную погрешность определения концентрации (1.19) вносит погрешность измерения поглощения, т. е. $s_{A/A} \approx s_c/c$.

Зависимость погрешности определения концентрации $\Delta c/c$ от пропускания описывается выражением

$$\Delta c/c = dT/2{,}3T \lg T. \qquad (1.20)$$

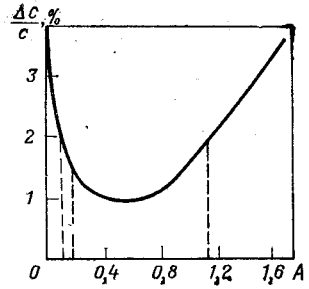


Рис. 1.20. Зависимость погрешности определения концентрации от поглощения

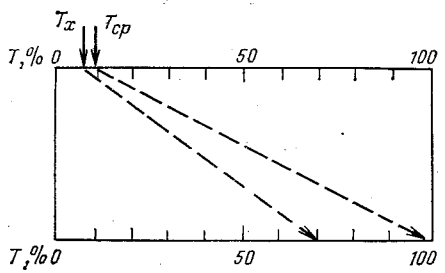


Рис. 1.21. Схема, объясняющая выигрыш в воспроизводимости в методе дифференциальной фотометрии

Поскольку $A=2-\lg T$, то $\Delta c/c$ является функцией A (рис. 1.20). Из рис. 1.20 видно, что в области больших и малых поглощений погрешность измерения велика. Минимум функции (1.20) соответствует $A=0{,}435$, т. е. $T=36{,}6\%$. С погрешностью вдвое большей минимальной теоретической можно измерять поглощение в интервале 0,12—1,0, что позволяет определять концентрацию аналитической формы в растворе с воспроизводимостью не хуже 5% (отн.).

Дифференциальная фотометрия. Из рис. 1.20 следует, что при определении поглощения интенсивно окрашенных растворов аналитической формы с пропусканием $<10\%$ ($A>1$), соответствующих высокому содержанию определяемого вещества в растворе, погрешность определения концентрации будет недопустимо велика. Ее можно уменьшить, используя метод дифференциальной фотометрии. В отличие от обычной фотометрии поглощение исследуемого и стандартного растворов измеряют относительно раствора сравнения, содержащего точно известное количество определяемого вещества, переведенного в аналитическую форму. При этом концентрация поглощающего вещества в растворе сравнения близка к его концентрации в фотометрируемом растворе.

В дифференциальной фотометрии используют различные приемы работы. Чаще используют метод «определения больших концентраций». В соответствии с техникой дифференциальной фотометрии в этом методе оптический нуль фотометрического прибора по шкале поглощений ($A=0$, $T=100\%$) устанавливают по раствору сравнения, содержащему аналитическую форму определяемого вещества. Обычно таким раствором сравнения является один из растворов стандартного ряда. Тогда, выполняя измерение светопоглощения фотометрируемого раствора относительно этого стандартного раствора, может быть достигнуто расширение фотометрической шкалы и, следовательно, уменьшение погрешности измерения пропускания или поглощения. Как видно из рис. 1.21, эффект «расширения» фотометрической шкалы и дает улучшение воспроизводимости результата дифференциального фотометрического определения, который в этом методе характеризуется погрешностью $\approx 1\%$ (отн.) по сравнению с 5% (отн.) в обычной фотометрии.

Так как соотношение поглощений растворов сравнения и фотометрируемого в дифференциальной фотометрии может быть и больше и меньше единицы, при работе удобно использовать метод двусторонней дифференциальной фотометрии: если $A>A_{ср}$, используют прямой порядок измерения, если $A<A_{ср}$ — обратный порядок измерения, т. е. измеряют поглощение раствора сравнения относительно фотометрируемого и поглощение записывают со знаком минус. При этом градуировочный график не проходит через начало координат, но пересекает ось концентраций в точке, соответствующей концентрации определяемого вещества в растворе сравнения. Результат определения может быть найден также и по формуле:

$$c_x = AF + c_0. \qquad (1.21)$$

Аналитический фактор F рассчитывают по формуле:

$$F = (c_{i+1} - c_i)/(A_{i+1} - A_i),$$

где A_{i+1}, A_i — поглощение каких-либо двух стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества c_{i+1} и c_i.

Аппаратура. Регистрация аналитических сигналов в фотометрическом анализе осуществляется измерением светопоглощения раствора аналитической формы. Общий принцип измерения состоит в поочередном сравнении интенсивностей световых потоков, проходящих через раствор сравнения и фотометрируемый раствор. Поглощение анализируемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения (последнее принимают за оптический нуль). Интенсивности световых потоков измеряют только фотоэлектрическим способом после преобразования излучения в электрический сигнал.

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом.

1. По способу монохроматизации лучистого потока: приборы с призменным или решеточным монохроматором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации рабочего излучения, называют спектрофотометрами; приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров, называют фотоэлектроколориметрами.

2. По способу измерения: однолучевые с прямой схемой измерения (прямопоказывающие), двухлучевые с компенсационной схемой.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие;

Схема фотометрического однолучевого прибора приведена на рис. 1.22.

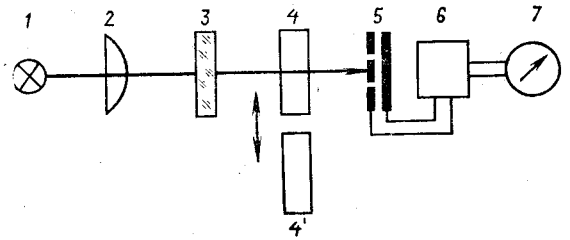


Рис. 1.22. Принципиальная схема фотометрического однолучевого прибора с прямым способом измерения:

1 — источник света; *2* — линза; *3* — светофильтр; *4, 4′* — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно; *5* — фотоэлемент; *6* — усилитель; *7* — показывающий прибор

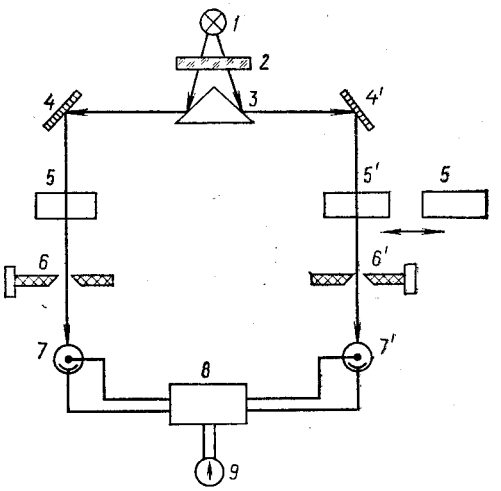
Перед выполнением измерений в приборе устанавливают требующийся светофильтр *3*. Затем проверяют настройку прибора на электрический нуль. В световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения *4*. При этом стрелка показывающего прибора *7* будет находиться в пределах шкалы. С помощью вспомогательной диафрагмы или, регулируя усиление фототока электронным усилителем *6*, стрелку показывающего прибора устанавливают на отметку 100%-ного пропускания, соответствующего оптическому нулю в данной системе. Затем в световой пучок вместо кюветы с раствором сравнения *4* устанавливают кювету с фотометрируемым раствором *4′*. В этом случае световой поток, прошедший через кювету с поглощающим веществом, уменьшается пропорционально его концентрации в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера. Поэтому стрелка показывающего прибора *7* остановится на отметке, соответствующей пропусканию исследуемого раствора.

На шкалах таких приборов наряду с равномерной шкалой пропускания нанесена и логарифмическая шкала оптических плотностей (поглощения). При необходимости показания прибора по шкале пропускания пересчитывают на поглощение по формуле (1.18).

Схема двухлучевого фотоэлектроколориметра приведена на рис. 1.23. Сначала прибор настраивают на электрический нуль согласно инструкции, и в оба световых потока вводят требующиеся светофильтры. Шкалу правого отсчетного барабана *6′* устанавливают на нулевую отметку. Затем в левый световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения *5*, а в правый с фотометрируемым *5′*. Вследствие поглощения света фотометрируемым раствором интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент *7′* будет меньше, — фотометрическое равновесие будет нарушено. При вращении левого компенсационного барабана *6* ширина щели в нем уменьшится и стрелка нуль-индикатора *9* в момент компенсации встанет на нуль. Затем в правый световой поток вводят кювету с раствором сравнения *5*. При этом фотометрическое равновесие вновь

Рис. 1.23. Принципиальная схема фотометрического двулучевого прибора с компенсационным способом измерения:

1 — источник света; *2* — светофильтр; *3* — линза; *4, 4′* — зеркала; *5, 5′* — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым, соответственно; *6, 6′* — щелевые диафрагмы; *7, 7′* — фотоэлементы; *8* — усилитель; *9* — нуль-индикатор



нарушается, так как увеличивается световой поток, падающий на правый фотоэлемент *7′*. Вращением рукоятки правого отсчетного барабана *6′*, уменьшающего ширину щели, фотометрическое равновесие будет вновь восстановлено, о чем можно будет судить по приведению стрелки нуль-индикатора *9* к нулю. Поглощение в этот момент считывают по шкале правого барабана *6′*.

Обобщенная схема однолучевого нерегистрирующего спектрофотометра приведена на рис. 1.24. Сначала рукоятной барабана длин волн, связанной с призмой *6*, устанавливают необходимую длину волны. Затем включают прибор и после его прогрева при закрытой шторке-переключателе и, следовательно, при неосвещенном фотоэлементе устанавливают электрический

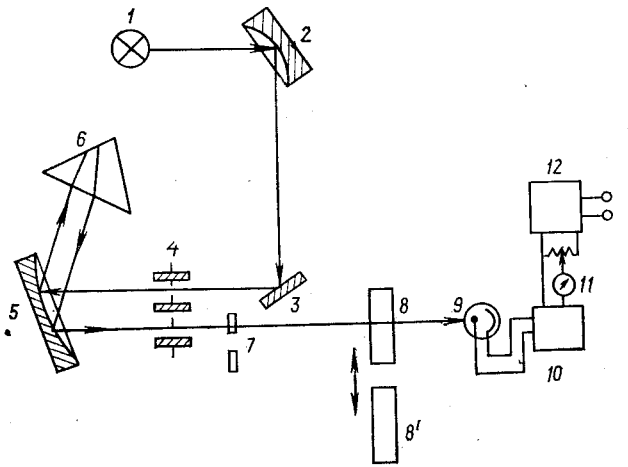


Рис. 1.24. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра с компенсационным способом измерения:

1 — источник света; *2, 5* — сферические зеркала; *3* — плоское зеркало; *4* — входная и выходная щель; *6* — призма; *7* — корректирующие светофильтры; *8, 8′* — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемыми, соответственно; *9* — фотоэлемент; *10* — усилитель; *11* — нуль-индикатор; *12* — блок питания и источник компенсирующего напряжения

нуль прибора, компенсируя «темновой ток» усилителя *10* потенциометром темнового тока, выводят на нуль стрелку нуль-индикатора *11*. Далее на пути монохроматического луча устанавливают кювету с раствором сравнения *8* и открывают шторку фотоэлемента *9*. Возникающий в нем фототок усиливается и передается на нуль-индикатор *11*, стрелка которого отклоняется от нуля. Изменением ширины щели *4* устанавливают оптический нуль прибора, приводя стрелку нуль-индикатора к нулю. Изменением ширины щели *4* устанавливают оптический нуль прибора, приводя стрелку нуль-индикатора к нулю. Затем на пути монохроматического луча устанавливают кювету с фотометрируемым раствором *8′*. Ввиду поглощения интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент *9*, уменьшится и стрелка нуль-индикатора *11* отклонится от нуля. Вращая рукоятку отсчетного потенциометра, возвращают стрелку в нулевое положение, при этом на вход усилителя подается э.д.с., равная фото-э.д.с., но противоположной полярности, т. е. измеряют фото-э.д.с. компенсационным методом. По отградуированной шкале отсчетного потенциометра снимают значение поглощения.

Работа 1. Определение фосфора (ортофосфатов) в виде фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислоты

Метод основан на переведении определяемых ортофосфатов в фосфорномолибденованадиевую гетерополикислоту, обладающую интенсивной желтой окраской:

$$H_3PO_4 + 11(NH_4)_2MoO_4 + NH_4VO_3 + 23HNO_3 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows H_4[PMo_{11}VO_{40}] + 23NH_4NO_3 + 11H_2O.$$

Образование фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты является сложным процессом, причем возможно образование двух модификаций α- и β-форм, природа которых окончательно не выяснена. Решающим фактором, влияющим на образование этих форм, является степень полимеризации исходного молибдата. В образующейся гетерополикислоте мольные соотношения фосфора, ванадия и молибдена P : V : Mo = 1 : 1 : 11.

Выход аналитической формы зависит от кислотности раствора, концентрации используемых реагентов и времени протекания реакции. Оптимальные условия следующие: кислотность раствора 0,5—1,0 *М* по HNO_3, концентрации молибдена 0,02—0,06 *М*, ванадия 1,0—4,0 *М*.

Определение фосфора в виде фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты имеет ряд преимуществ по сравнению с широко распространенным методом определения фосфора в виде фосфорномолибденовой гетерополикислоты состава $H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$. Наиболее важным из них является достаточная прочность и устойчивость в более широком диапазоне кислотности раствора и постоянство интенсивности окраски в течение длительного времени. Окраску фосфорномолибденованадиевой гетерополикислоты объясняют электронным переходом с переносом заряда. Максимум полосы поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра. Молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 375$ нм составляет $2\cdot10^4$. В видимой области при $\lambda = 400$ нм $\varepsilon = 2{,}5\cdot10^3$, при этом предел обнаружения выше, чем в ультрафиолетовой области.

Способность к образованию тройных комплексов встречается у ограниченного числа элементов, что способствует улучшению избирательности данной реакции. Наиболее часто фосфору в природных объектах сопутствуют кремний и мышьяк, также образующие гетерополикислоты. Однако гетерополикислоты этих элементов образуются при различной кислотности среды и в разных модификациях. Например, мышьяковая гетерополикислота образуется в 0,6—0,9 *М* растворе минеральной кислоты, кремневая гетерополикислота — в слабокислом растворе (pH = 1,5—2,0 и pH = 3,0—4,0). Молибденовая гетерополикислота всегда образуется в α-форме, которая при pH = 1,0 переходит в более устойчивую β-форму. В случае кремния реакционноспособной является только его мономерная форма силикат-ионы. Различную устойчивость гетерополикислот широко используют при определении этих элементов в смеси. Для разделения и концентрирования гетерополикислот применяют экстракцию их органическими растворителями, молекулы которых имеют электронодонорные атомы азота или кислорода (кетоны, спирты, амины), что позволяет определять меньшие, чем в обычной фотометрии, количества фосфора.

Метод широко используют для определения фосфора в легированных сталях, металлах, силикатных породах и других материалах.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор соли фосфора, содержащий 0,1 мг фосфора в 1 мл. Навеску 0,439 г хч KH_2PO_4 помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.

Азотная кислота хч, 1,25 *М* раствор.

Метаванадат аммония, 0,25%-ный раствор. Навеску 1,25 г хч NH_4VO_3 растворяют в 250 мл горячей воды, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

Молибдат аммония, 10%-ный раствор. Навеску 5 г хч $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 500 мл дистиллированной водой.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг фосфора в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят рабочий раствор, содержащий 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг фосфора. В каждую колбу добавляют 10 мл 1,25 *М* азотной кислоты, 10 мл 0,25%-ного раствора метаванадата аммония и 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, перемешивая растворы после каждого добавления реагента. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и перемешивают. Поглощение приготовленных растворов измеряют не менее, чем через 30 мин после их приготовления.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением стандартного раствора соли, содержащей фосфор.

Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий самую интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты всех измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению исследуемого раствора.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в таблицу, по средним величинам в координатах A — содержание фосфора в растворе строят градуировочный график.

Определение фосфора в растворе. К анализируемому раствору, содержащему ортофосфат, добавляют 10 мл 1,25 M азотной кислоты, 10 мл 0,25%-ного раствора метаванадата аммония, 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 30 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание фосфора в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 2. Определение меди в виде аммиаката дифференциально-фотометрическим методом

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской.

Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:

$$Cu^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)]^{2+},$$
$$Cu^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+},$$
$$Cu^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+},$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}.$$

Так как устойчивость образующихся комплексов различается мало ($\lg\beta_1=3{,}99$, $\lg\beta_2=7{,}33$; $\lg\beta_3=10{,}16$; $\lg\beta_4=12{,}03$), то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе, что иллюстрируется данными диаграммы на рис. 1.25.

Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов. Как видно из рис. 1.25, это возможно при $\lg[NH_3]=1$.

Окраска аммиаката меди обусловлена $d \longrightarrow d^*$-переходами вследствие расщепления основного электронного состояния

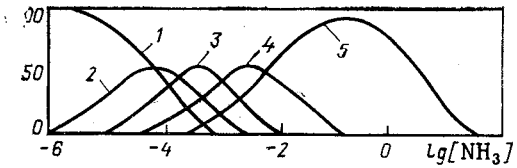


Рис. 1.25. Диаграмма распределения аммиакатов меди:
1 — Cu^{2+}; *2* — $[Cu(NH_3)]^{2+}$; *3* — $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$; *4* — $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$; *5* — $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

ионов меди в поле лигандов. Молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди при $\lambda=640$ нм равен $1\cdot10^2$. Низкое значение ε позволяет определять достаточно высокие концентрации ионов меди. Для повышения воспроизводимости определения используют метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит определенное точно известное количество ионов меди в виде аммиаката.

Определению аммиаката меди мешают ионы металлов, образующие окрашенные аммиакаты, например, кобальт и никель, или труднорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего действия элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56.

Рабочий раствор соли меди, содержащий 1 мг меди в 1 мл.

Навеску 3,931 г хч $CuSO_4\cdot5H_2O$ растворяют в 25 мл 2 M раствора H_2SO_4, доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Аммиак, 5%-ный раствор.

Приготовление стандартных растворов. Готовят шесть стандартных растворов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли меди, содержащий 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5 и 15 мг меди, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем каждого раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям.

Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения (воды), со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты этих измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению поглощения исследуемого раствора.

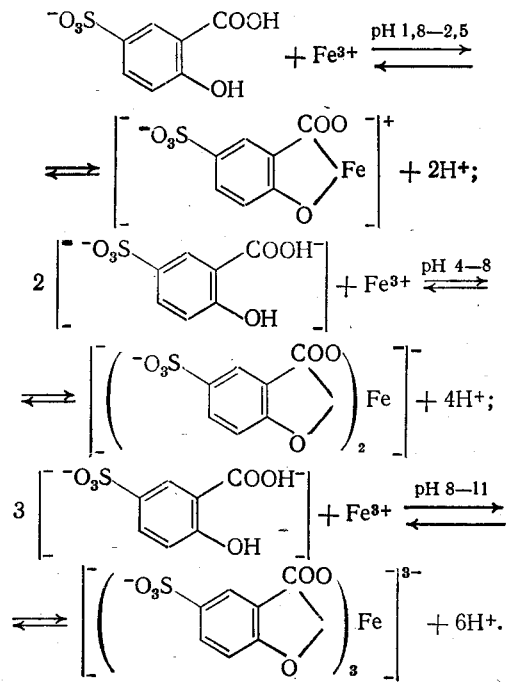
Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют стандартные растворы относительно раствора сравнения, содержащего 5 мг меди. Если содержание меди в фотометрируемом растворе меньше, чем в растворе сравнения, применяют обратный порядок измерений: фотометрируемый раствор условно принимают за «нулевой» раствор сравнения, устанавливают по нему оптический нуль прибора и по отношению к нему измеряют светопоглощение исследуемого раствора. Найденное значение поглощения берут со знаком «минус». Сочетание прямого ($c_0 > c_x$)

и обратного ($c_0 < c_x$) порядков измерений в дифференциальном методе называют двусторонним дифференцированием.

Определение содержания меди(II) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему соль меди(II), приливают 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, содержащего 5,0 мг меди, используя при необходимости приемы двустороннего дифференцирования. Измерения повторяют пять раз, и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 3. Определение железа(III) с сульфосалициловой кислотой

Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов различного состава, имеющих различную устойчивость и окраску: моно — фиолетовый, ди — красный, три — желтый. Комплексообразование протекает за счет *о*-гидрокси-*о'*-карбокси- функционально-аналитической группы, сульфо-группа является аналитико-активной группой. Соответствующие реакции комплексообразования можно представить следующими условными схемами:



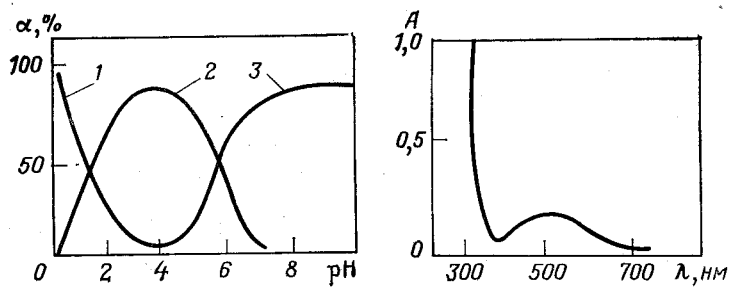


Рис. 1.26. Зависимость выхода комплексов в системе Fe^{III}—SSal pH раствора: *1* — $[FeSSal]^+$; *2* — $[FeSSal_2]^-$; *3* — $[FeSSal_3]^{3-}$

Рис. 1.27. Спектр поглощения моносульфосалицилата железа

Устойчивость этих комплексов достаточна для их использования в анализе: $\lg \beta_1 = 14{,}4$; $\lg \beta_2 = 25{,}2$; $\lg \beta_3 = 32{,}3$. Однако выход комплексов α зависит от pH раствора. Как видно из рис. 1.26, реакцию следует проводить при значениях pH, соответствующих максимальному выходу комплекса.

Железо(III) как *d*-элемент с неполностью заполненным *d*-уровнем обладает хромоформным действием, поэтому для его определения можно использовать неокрашенные реагенты, к числу которых относится сульфосалициловая кислота. Окраска сульфосалицилата железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на орбитали, локализованные на атоме металла.

Максимум поглощения моносульфосалицилата железа(III) находится при 510 нм (рис. 1.27), а молярный коэффициент поглощения равен $1{,}8 \cdot 10^3$. Определению ионов железа (III) в виде сульфосалицилатного комплекса не мешают элементы, образующие бесцветные комплексы, например: $Bi^{(III)}$, $In^{(III)}$, $Ga^{(III)}$, $Zr^{(IV)}$, $Hf^{(IV)}$, $Th^{(IV)}$, если, конечно, добавлен большой избыток реагента. Сульфосалицилатные комплексы меди и алюминия в кислой среде менее устойчивы, чем комплексы железа(III), поэтому они не мешают определению. Данный метод позволяет определять железо(III) в присутствии ацетатов, боратов, роданидов и фосфатов, так как комплексы железа с перечисленными выше анионами менее устойчивы, чем сульфосалицилатные комплексы. Ионы фтора мешают определению железа(III) в виде моносульфосалицилата; в щелочной среде, где образуется очень устойчивый трисульфосалицилат, ионы не мешают.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56.

Рабочий раствор $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ хч, с концентрацией железа (III) 0,1 мг/мл. Навеску 0,4838 г $Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 12H_2O$ хч растворяют в 25 мл 2 *М* H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой.

Сульфосалициловая кислота хч, 0,01 *М* раствор.

Ацетатный буферный раствор, pH=4,0.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 10; 20; 30; 40; 50 мкг железа в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор соли желе-

за(III), содержащий 10; 20; 30; 40 мкг, добавляют по 30 мл 0,01*М* раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл ацетатного буферного раствора. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением определяемого элемента.

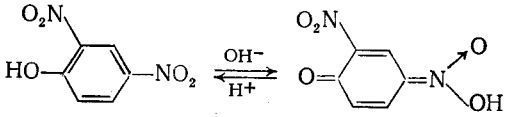
Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению исследуемого раствора.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза и по средним значениям в координатах поглощение — содержание железа(III) строят градуировочный график.

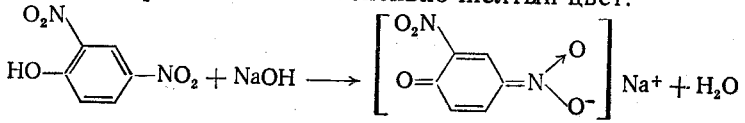
Определение содержания железа(III) в растворе. К анализируемому раствору, содержащему соль железа(III), приливают 30 мл 0,01 *М* раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл ацетатного буферного раствора и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор через 10 мин фотометрируют с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз и по средним значениям поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание железа(III) в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

Работа 4. Определение 2,4-динитрофенола по образованию его аци-формы

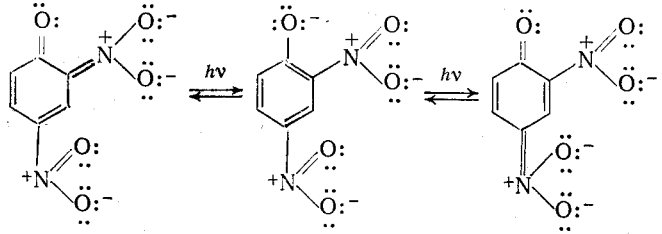
Метод основан на переведении определяемого 2,4-динитрофенола в аци-форму, имеющую желтую окраску:



Интервал перехода pH 2,4-динитрофенола в аци-форму составляет 2,6—4,6, полоса поглощения аци-формы обусловлена электронными переходами с переносом заряда с электронодонорного (—OH) на электроноакцепторный ($—NO_2$) заместитель. В щелочной среде происходит усиление поляризующего влияния электронодонорного заместителя, вследствие его ионизации, что приводит к углублению окраски. Образуется соль аци-формы, окрашенная в интенсивно-желтый цвет:



Поскольку в переносе заряда одновременно может участвовать только одна нитрогруппа, наличие второй нитрогруппы не оказывает существенного влияния на цвет соединения:



орто-Хиноидная аци-форма (I) (желтая) | 2,4-Динитрофенолят (желтая) | *пара*-Хиноидная аци-форма (II) (желтая)

Вследствие большей стабильности пара-хиноидной формы в растворе преимущественно находится соединение II.

Интенсивность окраски достаточно высокая ($\varepsilon_{\lambda=407\ нм} = 1{,}2 \cdot 10^4$), что обусловливает достаточно низкий предел обнаружения.

Реакция протекает во времени и существенно зависит от pH среды: с уменьшением pH раствора, наряду с ацинитросоединением в *пара*-хиноидной форме, могут существовать его *орто*-хиноидная форма, 2,4-динитрофенол и другие, что при повышении концентрации определяемого вещества приводит к отклонениям от закона Бугера — Ламберта — Бера. Отклонения от закона могут быть связаны также с недостаточной монохроматичностью лучистого потока, что возможно чаще всего в желтых растворах.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Рабочий раствор 2,4-динитрофенола, чда с концентрацией 2,4-динитрофенона 0,1 мг/мл.

Едкий натр хч, 5%-ный раствор.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг 2,4-динитрофенола в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят стандартный раствор 2,4-динитрофенола, содержащий 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг этого вещества, добавляют по 20 мл 5%-ного раствора едкого натра и доводят объем растворов до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением 2,4-динитрофенола.

Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения, со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты измерений в виде таблицы.

Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

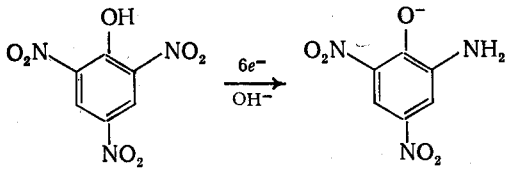
Построение градуировочного графика. С выб-

ранным светофильтром фотометрируют все растворы относительно кюветы, заполненной раствором сравнения. Каждое измерение повторяют три раза и по средним значениям в координатах поглощение A — содержание 2,4-динитрофенола в растворе строят градуировочный график.

Определение 2,4-динитрофенола в растворе. К анализируемому раствору, содержащему 2,4-динитрофенол, добавляют 20 мл 5%-ного раствора едкого натра и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют пять раз и по среднему значению поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание 2,4-динитрофенола в анализируемом растворе.

Работа 5. Определение пикриновой кислоты

Метод основан на восстановлении пикрат-ионов глюкозой в щелочной среде с образованием натриевой соли пикраминовой кислоты, имеющей красно-коричневую окраску:



Желтая окраска пикриновой кислоты (λ=360 нм) обусловлена смещением π-электронной плотности в замкнутой системе сопряженных двойных связей под влиянием суммарного действия трех электроноакцепторных (—NO_2) и электронодонорного (—OH) заместителей. Замена одного электроноакцепторного заместителя на электронодонорный (—NH_2) (молекула пикраминовой кислоты) вызывает батохромный сдвиг полосы поглощения, т. е. углубление цвета раствора. Интенсивность окраски возрастает в щелочной среде за счет ионизации электронодонорного (—$\ddot{O}H \longrightarrow —\ddot{O}:^-$) заместителя, для пикрамината натрия $\varepsilon_{\lambda=455\ нм} = 8{,}5 \cdot 10^3$.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М и т. п.

Рабочий раствор пикриновой кислоты, с концентрацией кислоты 0,01 мг/мл чда.

Глюкоза, 1%-ный раствор.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг пикриновой кислоты в 10 мл. Для этого в градуированные пробирки вместимостью до 5 мл помещают раствор пикриновой кислоты с указанными содержаниями, заливают дистиллированную воду до 10 мл, прибавляют 3 капли раствора едкого натра, 0,5 мл раствора глюкозы и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. По охлаждении растворы переносят в кюветы фотоэлектроколориметра и фотометрируют.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов, за исключением определяемого вещества, приготовление его аналогично приготовлению эталонных растворов.

Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты измерений в виде таблицы.

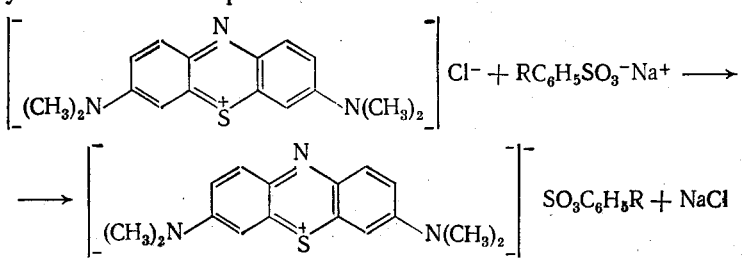
Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблиц и по средним значениям в координатах поглощение A — содержание пикриновой кислоты в растворе строят градуировочный график.

Определение содержания пикриновой кислоты в растворе. Анализируемый раствор, содержащий пикриновую кислоту, помещают в градуированную пробирку, разбавляют дистиллированной водой до 10 мл, прибавляют 3 капли раствора едкого натра, 0,5 мл раствора глюкозы и нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. По охлаждении раствор переносят в кювету фотоэлектроколориметра и фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание пикриновой кислоты в анализируемом растворе.

Работа 6. Экстракционно-фотометрическое определение анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ)

Метод основан на взаимодействии катионов основного красителя — метиленового синего с анионами поверхностно-активного анионного вещества — алкиларилсульфоната — с образованием растворимых в хлороформе ионных ассоциатов, имеющих синюю окраску. Окраска ионных ассоциатов в данном случае определяется окраской катиона красителя. Для метиленового синего характерно наличие тиазониевого катиона с выравненными связями (заряд распределен между атомами серы и азота), чем и обусловлена его окраска:



Ионные ассоциаты электронейтральны и, следовательно, менее гидратированы, чем образующие их ионы. Поэтому они хорошо экстрагируются. Для экстракции обычно применяют апротонные растворители, в которых ассоциаты практически не ионизированы. Экстракцию анионов ПАВ проводят при pH водной фазы 3,8, при котором реагирующие вещества находятся в ионизированном состоянии. Метиленовый синий хлороформом не экстрагируется, и следовательно, не мешает фотометрическому определению ПАВ. Высокая интенсивность окраски ионных ассоциатов $\varepsilon_{\lambda=650\ нм} = 2{,}2 \cdot 10^4$ обусловливает достаточно низкий предел обнаружения.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М и т. п.

Рабочий раствор ПАВ (например, сульфанола), концентрацией ПАВ 0,01 мг/мл.

Ацетатный буферный раствор. К 421,5 мл 1 *М* раствора уксусной кислоты прибавляют 50,0 мл 1 *М* раствора едкого натра и разбавляют дистиллированной водой до 0,5 л.

Хлороформ чда.

Метиленовый синий. Растворяют 0,35 г метиленового синего в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 л.

В делительную воронку вместимостью 250 мл вносят 50 мл дистиллированной воды, 10 мл ацетатного буферного раствора и 10 мл раствора метиленового синего, прибавляют 10 мл хлороформа, встряхивают 30 с и дают фазам расслоиться. Сливают хлороформный слой и ополаскивают водный слой 2—3 мл хлороформа, повторяют экстракцию до тех пор, пока слой органического растворителя не перестанет окрашиваться. При экстракции необходимо следить, чтобы носик воронки не смачивался водным слоем.

Приготовление стандартных растворов. В очищенные, как указано выше, растворы метиленового синего в пяти делительных воронках вместимостью 250 мл вносят по 100 мл водного раствора, содержащего, соответственно, 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мл рабочего раствора ПАВ, приливают по 15 мл хлороформа и осторожно встряхивают 1 мин (30—40 раз, желательно в горизонтальном положении). Дают возможность фазам хорошо разделиться и сливают хлороформный слой через воронку с ватой, промытой в хлороформе, в мерные колбы вместимостью 50 мл. Экстракцию повторяют еще раз, сливая хлороформный слой в те же мерные колбы. Растворы в колбах доводят хлороформом до метки, перемешивают и фотометрируют.

Раствор сравнения — дистиллированная вода.

Выполнение работы. Выбор светофильтра. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты измерений в виде таблицы.

Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему поглощению исследуемого раствора. Измерения проводят в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

Построение градуировочного графика. С выбранным светофильтром фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза и по средним значениям в координатах поглощение A — содержание ПАВ в растворе строят градуировочный график.

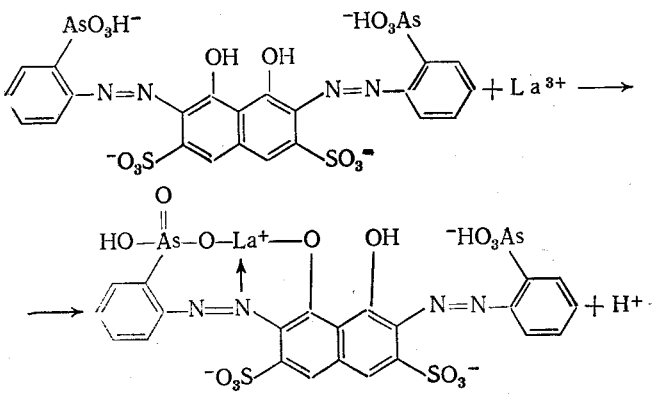
Определение ПАВ в растворе. Очищенный раствор метиленового синего вносят в делительную воронку вместимостью 250 мл, наливают 100 мл водного анализируемого раствора, содержащего ПАВ, и далее поступают аналогично приготовлению стандартных растворов. Приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения с выбранным светофильтром. Измерения повторяют пять раз и по средним значениям поглощения, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание ПАВ в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал и стандартное отклонение.

1.2.2. Спектрофотометрия

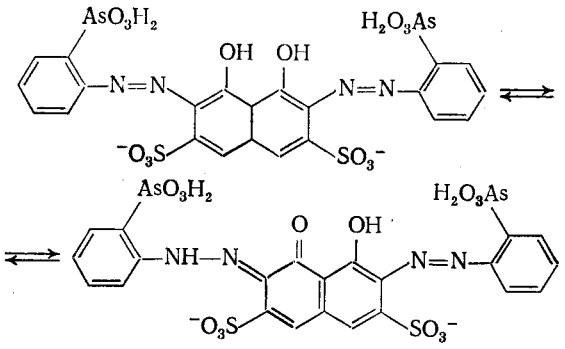
В спектрофотометрическом анализе поглощение аналитической формы измеряют при оптимальной длине волны при лучшей, чем в фотометрии, монохроматизации рабочего излучения. Для этой цели используют более совершенные приборы — спектрофотометры, которые дают возможность снизить предел обнаружения, улучшить воспроизводимость и иногда избирательность. Общие положения фотометрического анализа естественно справедливы и для спектрофотометрии.

Работа 1. Определение лантана с реагентом арсеназо III

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами лантана. Ионы лантана не обладают хромоформным действием, поэтому для получения аналитической формы необходимо применять окрашенный реагент, в данном случае из класса бисазопроизводных хромотроповой кислоты — арсеназо III. Комплексообразование идет за счет *о*-окси-*о'*-арсоноазофункционально-аналитической группировки:



Ионные равновесия в растворе арсеназо III зависят от pH раствора и от кислотности в среде концентрированных кислот. Окраска арсеназо III в щелочной среде, когда ионизована одна из оксигрупп нафталинового ядра, — синяя. В концентрированной серной кислоте, когда азогруппа присоединяет протон, — зеленая. В кислых растворах диссоциация идет в основном по сульфогруппам, а при высоких pH частично диссоциируют арсоногруппы. Эти процессы не нарушают красно-фиолетовую окраску реагента. В слабокислых растворах арсеназо III находится в таутомерном равновесии между азоидной и хинонгидразонной формами, причем равновесие значительно сдвинуто в сторону азоидной формы:

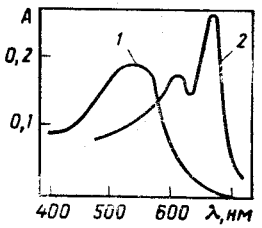


При комплексообразовании арсеназо III с ионами лантана в спектре комплекса — по сравнению со свободным реагентом — возникает новая полоса поглощения (рис. 1.28). Окраска хелата зависит от pH раствора, температуры, природы растворителя и будет промежуточной между окраской неионизованной и полностью ионизованной по оксигруппам формами реагента.

Молекула арсеназо III наряду с функционально-аналитической группировкой, обеспечивающей реакционную способность реагента по отношению к ионам металла (лантана), имеет и аналитико-активную (гидрофильную сульфогруппу — SO_3H), которая практически не влияет на механизм реакции, но обусловливает растворимость реагента и комплекса в воде.

На протекание аналитической реакции значительное влияние оказывает состояние ионов лантана в растворе. В реакцию с арсеназо III вступает гидратированный ион лантана $[La(H_2O)_n]^{3+}$. Согласно гипотезе аналогий эта реакция начинается примерно при тех же pH, при которых начинается гидролиз ионов лантана, т. е. в слабокислой среде (pH=3). Ионы других элементов взаимодействуют с реагентом при другой кислотности раствора, поэтому изменяя ее можно в определенной степени управлять избирательностью реакции арсеназо III. Например, арсеназо III реагирует с ионами кальция в щелочной среде. В кислой среде эта реакция подавляется, поэтому можно определять лантан в присутствии кальция. Избирательность арсеназо III недостаточно высока. Определению мешают все редкоземельные элементы, торий, уран, висмут, медь, железо, барий, скандий и др. Для повышения избирательности лучше применять маскирующие реагенты: ЭДТА, тартраты, оксалаты, фториды и некоторые другие.

Рис. 1.28. Спектры поглощения арсеназо III (*1*) и его комплекса с ионами лантана (*2*)



Высокая чувствительность цветной реакции объясняется интенсивной окраской аналитической формы $\varepsilon_{\lambda=660\ нм}=4{,}5\cdot10^4$, что в свою очередь обусловливает низкий предел обнаружения $n\cdot10^{-7}$ г/л.

Приборы и реактивы

Спектрофотометры СФ-4, СФ-5, СФ-16, СФ-26, Спектромом-361 и т. п.

Раствор нитрата лантана хч с концентрацией La 100 мкг/мл.

Рабочий раствор с концентрацией La 10 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора.

Арсеназо III чда, 0,015%-ный раствор.

Хлорная кислота чда, 0,08 *М* раствор.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 10; 20; 30; 40 и 50 мкг определяемого элемента в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят рабочий раствор, содержащий 10, 20, 30, 40 и 50 мкг лантана(III), приливают в каждую колбу 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III и 2 мл 0,08 *М* раствора хлорной кислоты. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением определяемого.

Выполнение работы. Выбор аналитической длины волны. На спектрофотометре снимают спектр раствора сравнения в области 500—700 нм с интервалом 5 нм относительно дистиллированной воды, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Затем аналогичным образом снимают спектр раствора, содержащего комплекс лантана(III) с арсеназо III. Для приготовления этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл приливают 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III, исходный раствор соли лантана, содержащий 400 мкг элемента, 2,0 мл 0,08 *М* хлорной кислоты и дистиллированную воду до объема 50 мл. По полученным данным строят кривые поглощения реагента и комплекса и, ориентируясь на наибольшее различие поглощения комплекса и реагента, находят оптимальную аналитическую длину волны.

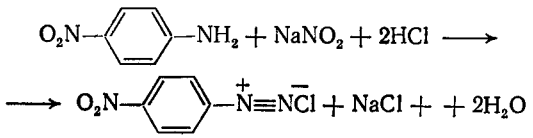
Построение градуировочного графика. При выбранной длине волны фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблицы и по средним значениям в координатах поглощение *A*—содержание лантана в растворе строят градуировочный график.

Определение содержания La^{III} в растворе. К анализируемому раствору, содержащему РЗЭ, добавляют 12 мл 0,015%-ного раствора арсеназо III, 2,0 мл 0,08 *М* раствора хлорной кислоты и доводят объем раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения при выбранной длине волны. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание лантана в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал и стандартное отклонение результата определения.

Работа 2. Определение 4-нитроанилина по образованию азокрасителя

Метод основан на превращении определяемого 4-нитроанилина в интенсивно окрашенный красно-оранжевый азокраситель. Реакция протекает в две стадии: 1) диазотирование 4-нитроанилина с образованием бесцветного 4-нитрофенилдиазония; 2) азосочетание 4-нитрофенилдиазония с салицилат-ионом — получение аналитической формы (4-нитробензоазо-4-салицилата натрия).

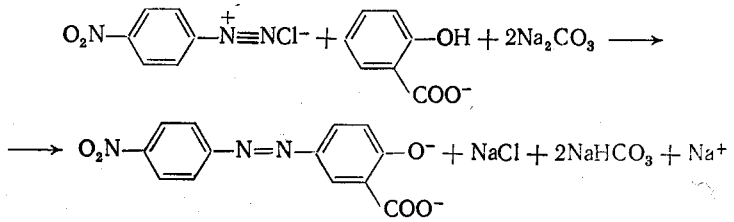
Диазотирование 4-нитроанилина осуществляют действием нитрита натрия в присутствии HCl:



Светло-желтая окраска исходного 4-нитроанилина обусловлена смещением π-электронов ароматического кольца под влиянием суммарного действия электронодонорного ($—NH_2$) и электроноакцепторного ($—NO_2$) заместителей.

Скорость реакции диазотирования зависит от концентраций 4-нитроанилина, нитрита натрия, HCl (pH), температуры и других факторов, поэтому азосоставляющую следует вводить через определенный промежуток времени после введения нитрата натрия (15—20 мин).

Азосочетание 4-нитрофенилдиазония с салицилат-ионом проводят в щелочной среде (в присутствии карбоната натрия):



Окраска образовавшегося соединения обусловлена $\pi \longrightarrow \pi^*$ переходами в системе сопряженных двойных связей. Наблюдаемая окраска зависит от pH раствора. Так, при pH=6,8 образуется соединение желтого цвета, при pH=8,8 — желто-оранжевого. Интенсивность окраски значительно возрастает в щелочной среде, благодаря ионизации электронодонорного заместителя $—\ddot{O}H \longrightarrow —\ddot{O}:$, вследствие усиления делокализации π-электронов. Это сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения. Для 4-нитробензолазо-4-салицилата натрия $\varepsilon_{\lambda=490\ нм} = 7{,}8 \cdot 10^4$, что обусловливает достаточно низкий предел обнаружения.

От pH зависят скорости реакции азосочетания и побочных реакций: разложения диазосоединения (скорость разложения увеличивается при увеличении pH), превращения диазосоединения в неактивную форму (антидиазотат) в сильнощелочной среде, разложения азосоединения при уменьшении pH и др. При повышении концентрации 4-нитроанилина эти процессы приводят к отклонению от закона Бугера — Ламберта — Бера.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ-4А, СФ-16, СФ-26, спектромом-361 и т. п.

Рабочий раствор 4-нитроанилина чда, с концентрацией 0,1 мг/мл в воде с добавлением 1 *М* раствора HCl до pH 1—2.

Нитрит натрия хч, 0,5%-ный раствор.

Натриевая соль салициловой кислоты чда, 0,1 *М* раствор.

Карбонат натрия хч, 0,3 *М* раствор.

Приготовление стандартных растворов. Готовят пять стандартных растворов, содержащих 20, 40, 60, 80 и 100 мкг 4-нитроанилина в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл вносят раствор 4-нитроанилина, содержащий 20, 40, 60, 80 и 100 мкг этого вещества. Затем в каждую колбу приливают 5 мл 0,5%-ного раствора нитрата натрия, тщательно перемешивают и через 20 мин добавляют 2 мл 0,1 *М* раствора салицилата натрия. Объем каждого раствора доводят до 50 мл 0,3 *М* раствором карбоната натрия. Через 20 мин приступают к измерениям.

Раствор сравнения содержит предусмотренные методикой количества всех компонентов за исключением определяемого вещества.

Выполнение работы. Выбор аналитической длины волны. На спектрофотометре в области 380—600 нм с интервалом 5 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм снимают спектр раствора аналитической формы, имеющего наиболее интенсивную окраску, относительно раствора сравнения. По полученным данным строят кривую поглощения, по которой находят оптимальную аналитическую длину волны.

Построение градуировочного графика. При выбранной длине волны фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения. Каждое измерение повторяют три раза. Результаты измерений записывают в виде таблиц и по средним значениям в координатах поглощение *А* — содержание 4-нитроанилина в растворе строят градуировочный график.

Определение содержания 4-нитроанилина в растворе. К анализируемому раствору, содержащему 4-нит-

роанилин, добавляют 5 мл 0,05%-ного раствора нитрита натрия и тщательно перемешивают. Через 20 мин приливают 2 мл 0,1 *М* раствора салицилата натрия и доводят объем раствора до 50 мл 0,3 *М* раствором карбоната натрия. Через 20 мин приготовленный раствор фотометрируют относительно раствора сравнения. Измерения повторяют пять раз и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание 4-нитроанилина в анализируемом растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

1.2.3. Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование основано на регистрации изменения поглощения (или пропускания) анализируемого раствора по мере прибавления титранта. По результатам этих измерений в координатах $A_\lambda = f(V_B)$, где V_B — объем добавленного титранта, строят кривую титрования и по излому на ней или по скачку находят конечную точку титрования. Зная расход титранта, соответствующий этому моменту, находят содержание определяемого вещества в титруемом растворе по обычным формулам титриметрического анализа, основываясь на том, что в момент эквивалентности число молей эквивалентов определяемого вещества n_A в объеме титруемой пробы (т. е. в аликвотной части анализируемого раствора) равно числу моль-эквивалентов титранта

$$n_A = n_B,$$

откуда

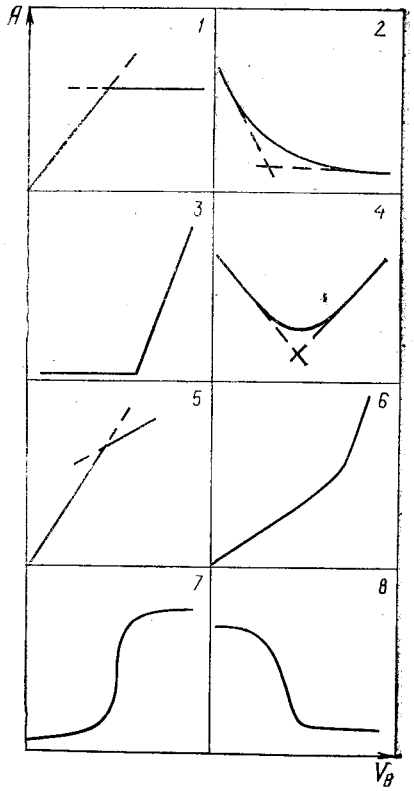
$$q_A = n_B f_B M_A = c_B f_B V_B M_A / 1000, \qquad (1.22)$$

где f_B — фактор эквивалентности В в реакции с А; M_A — молекулярная масса А; c_B — концентрация титранта, моль/л; V_B — расход титранта, мл.

Реакции, используемые в титриметрии, должны быть стехиометричными, быстрыми, иметь достаточно большую константу равновесия и удобный — в данном случае фотометрический — способ индикации конечной точки. Преимуществом метода является возможность использования реакций, не заканчивающихся в точке эквивалентности (рис. 1.29, кривые *2*, *4*).

В фотометрическом титровании могут быть использованы все химические реакции, применяемые в титриметрии — кислотно-основное взаимодействие, реакции окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования. При определении ионов металлов наиболее широко используют реакции комплексообразования. Обобщение большого количества экспериментального материала по фотометрическому титрованию показало, что оно возможно, если $c_A\beta > 10^2$ (c_A — концентрация титруемого вещества в пробе). Чувствительность фотометрического прибора достаточно высока и способна обеспечить регистрирование даже малых изменений поглощения, поэтому фотометрическое титрование относят к достаточно чувствительным методам анализа.

Рис. 1.29. Типы кривых фотометрического титрования



Так как содержание определяемого вещества в пробе в фотометрическом титровании находят не по поглощению, а по расходу титранта, который может быть измерен с бо́льшей, чем поглощение, точностью, то фотометрическое титрование отличается от фотометрии лучшей воспроизводимостью получаемых результатов. Кроме того, метод фотометрического титрования позволяет анализировать смеси веществ, например, определять содержание двух-трех компонентов смеси одним титрованием, когда на кривой титрования получается соответствующее число конечных точек, отвечающих последовательному оттитровыванию компонентов смеси.

Реакция титрования определяемого вещества А с титрантом В, сопровождающаяся образованием продукта реакции С, может быть осуществлена в безындикаторном варианте, если хотя бы одно из упомянутых веществ обладает собственным поглощением при условиях титрования. В зависимости от оптических свойств А, В, С, возможна регистрация различного типа линейных кривых титрования (рис. 1.29).

Если партнеры аналитической реакции не обладают собственным поглощением или оно очень мало, выполняют индикаторное титрование. При этом в титруемый раствор перед титрованием вводят индикатор, образующий окрашенное соединение с определяемым веществом $Ind + A \longrightarrow Ind\,A$ или с избытком титранта $Ind + B \longrightarrow Ind\,B$. В момент эквивалентности вследствие протекания аналитической реакции происходит резкое уменьшение концентрации А или резкое увеличение концентрации В и протекают следующие реакции:

$$Ind\,A + B \longrightarrow C + Ind,$$

или

$$Ind + B \longrightarrow Ind\,B,$$

сопровождающиеся изменением состояния индикатора и, следовательно, поглощения титруемого раствора. Поэтому фотомет-

рический прибор позволяет регистрировать кривую титрования со скачком аналогичным приведенному на рис. 1.29. Конечную точку на таких кривых находят по точке перегиба билогарифмической кривой титрования.

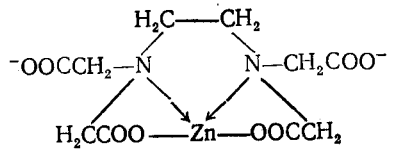
Аналитические реакции в методе фотометрического титрования проводят при оптимальных условиях, способствующих наибольшему выходу аналитической формы, при длине волны, соответствующей наибольшему поглощению того партнера, по окраске которого (или его соединения с индикатором при индикаторном титровании) регистрируют протекание реакции титрования. При выборе индикатора для конкретного случая фотометрического титрования, естественно, справедливы общие правила, сформулированные в титриметрических методах анализа, согласно которым момент изменения окраски индикатора должен соответствовать резкому изменению концентрации А или В, в зависимости от избранного способа регистрации конечной точки. Если константы равновесия нескольких аналитических реакций, чаще всего двух, определяемых веществ неодинаковы и различаются в достаточной степени, то на кривой титрования можно зафиксировать две конечные точки и выполнить анализ смеси одним титрованием.

Работа 1. Титрование цинка(II) раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с индикатором эриохромовым черным Т

Метод основан на индикаторном фотометрическом титровании ионов цинка раствором ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т.

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons ZnY^{2-} + 2H^+.$$

Взаимодействие ионов цинка с ЭДТА приводит к образованию устойчивого хелата:

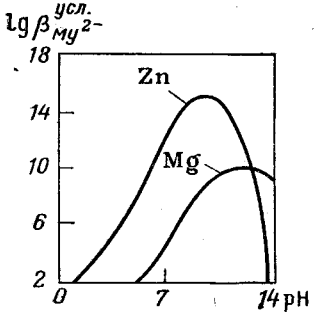


Устойчивость образующегося комплексоната может быть определена через условную константу устойчивости

$$\beta^{усл}_{ZnY^{2-}} = \beta_{ZnY^{2-}}/\alpha_{Zn(NH_3)}\,\alpha_{Y(H)},$$

где $\alpha_{Zn(NH_3)}$, $\alpha_{Y(H)}$ — коэффициенты побочных реакций ионов металла и ЭДТА.

Эта константа учитывает влияние pH раствора и побочные реакции ионов металла с ЭДТА, из которых наибольшее значение имеют реакции образования аммиакатов ионами цинка и протонирование реагента. Титрование проводят в среде аммиачного буферного раствора при pH=9, так как в этих условиях достигается наибольшая устойчивость комплексоната цинка, что иллюстрируется данными рис. 1.30. В качестве металлоиндикатора на ионы цинка используют эриохромовый черный Т, проявляющий кислотно-основные свойства, за счет ионизации комплексообразующих групп.



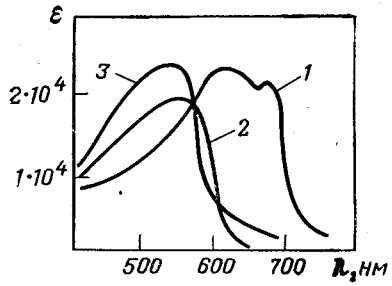
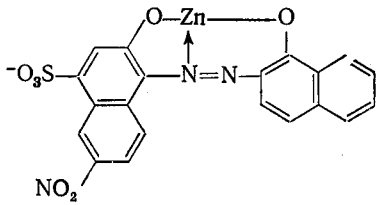


Рис. 1.30. Зависимость условных констант устойчивости комплексонатов цинка и магния от pH раствора

Рис. 1.31. Спектры поглощения эриохромового черного Т (*1*) и его комплексов с ионами, магния (*2*) и цинка (*3*)

Взаимодействие ионов цинка с эриохромовым черным Т происходит по *о*-окси-*о'*-оксиазогруппировке



и приводит к образованию комплекса, менее устойчивого чем комплексонат цинка, что подтверждается приведенным ниже расчетом условных констант устойчивости комплексоната цинка и комплекса цинка с металлоиндикатором:

$$\lg \beta_{ZnY^{2-}} = \lg K_{ZnY^{2-}} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)_n} = 16{,}5 - 4{,}2 = 12{,}3,$$

$$\lg \beta_{Zn\,Ind} = \lg K_{Zn\,Ind} - \lg \alpha_{Zn(NH_3)_n} = 12{,}9 - 4{,}2 = 8{,}7.$$

Ионное состояние эриохромового черного Т сильно подвержено влиянию pH раствора. Значительное различие в условных константах устойчивости комплексов цинка с ЭДТА и с эриохромовым черным Т, а также достаточная контрастность цветной реакции (рис. 1.31) позволяют использовать ее для фотометрической индикации конечной точки титрования.

Учитывая сложность равновесий в растворе, оптимальной для фотометрического титрования ионов цинка будет среда, содержащая 0,1 *М* NH_3 (pH=9). Фотометрическому титрованию

ионов цинка раствором ЭДТА не мешают ионы $Ba^{(II)}$, $Ca^{(II)}$, $Mg^{(II)}$, $Sr^{(II)}$, так как у них $\lg \beta_{MY} < 10$. Если различие в устойчивости комплексов оказывается недостаточным, то для обеспечения избирательности применяют маскирование и разделение.

Приборы и реактивы

Абсорбциомер ЛМФ-69, ЛМФ-72 с оранжевым светофильтром.

Рабочий раствор сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ хч, с концентрацией цинка 6,54 мг/мл, 0,05 *М*.

Раствор ЭДТА чда, 0,05 *М*.

Раствор хлорида аммиака NH_4Cl хч 0,1 *М*.

Раствор аммиака хч, 0,1 *М*.

Раствор эриохромового черного Т, 0,1%-ный.

Установка титра ЭДТА по цинку. В стакан для фотометрического титрования помещают 1 мл стандартного раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 5 мл раствора NH_4Cl, 25 мл раствора аммиака, 0,5 мл раствора эриохромового черного Т и 10 мл дистиллированной воды. Стакан с приготовленным раствором помещают в прибор и титруют раствором ЭДТА, снимая показания прибора после прибавления каждой 0,1 мл титранта (вблизи точки эквивалентности по 0,05 мл). По результатам титрования строят график $T=f(V)$. Титруют не менее трех проб, находят среднее значение объема титранта и рассчитывают титр ЭДТА:

$$T_{ЭДТА/Zn} = T_{Zn}(V_{Zn}/V_{ЭДТА}).$$

Выполнение работы. К анализируемому раствору добавляют 5 мл раствора NH_4Cl, 25 мл раствора аммиака, 0,5 мл эриохромового черного Т, 10 мл дистиллированной воды и титруют раствором ЭДТА (не менее трех титрований). По результатам строят кривые титрования и находят $V_{ЭДТА}$. По среднему значению рассчитывают содержание цинка в растворе. Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал и стандартное отклонение.

Работа 2. Титрование смеси цинка и магния ЭДТА с индикатором эриохромовым черным Т

Метод основан на последовательном оттитровывании ионов цинка и магния раствором ЭДТА с эриохромовым черным Т в качестве индикатора:

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow ZnY^{2-},$$
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-}.$$

Оптимальными условиями для титрования ионов магния так же, как и цинка (см. работу 1), является pH=9 (аммиачная буферная смесь). Повышение pH раствора до 12 приводит к выпадению гидроксида магния, который может адсорбировать на своей поверхности ионы цинка, что приводит к увеличению погрешности определения.

Возможность последовательного оттитровывания ионов цинка и магния при их совместном присутствии определяется значениями условных констант устойчивости и поглощающей способностью образующихся комплексов. В системе определяемое

вещество — индикатор — титрант наблюдается ряд сложных равновесий, при рассмотрении которых надо учитывать побочные реакции всех составляющих.

Значения условных констант устойчивости комплексометрического титрования ионов магния и цинка (см. работу 1), а также комплексов ионов этих металлов с индикатором

$$\lg \beta_{MgY^{2-}} = \lg K_{MgY^{2-}} - \lg \alpha_{Mg(NH_3)_n} = 8{,}7 - 1{,}9 = 6{,}8,$$

$$\lg \beta_{Mg\,Ind} = \lg K_{Mg\,Ind} - \lg \alpha_{Mg(NH_3)_n} = 7{,}0 - 1{,}9 = 5{,}1,$$

объясняют последовательность оттитровывания ионов металлов и достаточную резкость изменения окраски индикатора в точке эквивалентности.

При титровании ионов цинка раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т, изменение окраски индикатора указывает на превращение Zn *Ind* в Ind^-. В присутствии ионов магния, дающих менее устойчивый комплекс с ЭДТА, чем цинк, освобожденный индикатор реагирует с ионами магния, образуя Mg *Ind*. В этом случае Zn *Ind* превращается в Mg *Ind*, а при дальнейшем добавлении ЭДТА происходит разрушение комплекса Mg *Ind*, высвобождается свободный индикатор и фиксируется изменение светопоглощения.

Приборы и реактивы

Приборы и реактивы — см. работу 1.

Рабочий раствор сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ хч, с концентрацией магния 2,43 мг/мл, 0,05 *М*.

Установка титра ЭДТА по магнию. Установку титра раствора ЭДТА по магнию проводят аналогично установке титра ЭДТА по цинку (см. предыдущую работу). По результатам титрования рассчитывают $T_{ЭДТА/Mg}$.

Выполнение работы. К анализируемому раствору, содержащему цинк и магний, добавляют указанные при установке титра раствора ЭДТА по цинку реактивы и титруют раствором ЭДТА (не менее трех раз). По результатам строят кривые титрования, по которым находят $V'_{ЭДТА}$ и $V''_{ЭДТА}$, соответствующие 1-ой и 2-ой конечным точкам титрования, и их среднее значение. По средним значениям $V'_{ЭДТА}$ и $V''_{ЭДТА}$ рассчитывают содержание цинка и магния в анализируемом растворе:

$$g_{Zn} = T_{ЭДТА/Zn} V'_{ЭДТА}; \qquad g_{Mg} = T_{ЭДТА/Mg}(V''_{ЭДТА} - V'_{ЭДТА}),$$

Методом наименьших квадратов находят доверительный интервал результата и стандартное отклонение.

1.2.4. Фототурбидиметрия и нефелометрия

Для осуществления турбидиметрического и нефелометрического методов анализа ионы определяемого элемента или определяемое вещество переводят в малорастворимое соединение, способное образовывать относительно устойчивую дисперсную систему в начальный период формирования осадка. Этим условиям удовлетворяют реакции SO_4^{2-} с Ba^{2+}, Cl^- с Ag^+, $C_2O_4^{2-}$ с Ca^{2+} и другие.

Осадок образуется в том случае, когда исходный раствор становится пересыщенным по отношению к новой твердой фазе, т. е. выполняется условие:

$$[M^+][A^-] > ПР_{MA},$$

где $[M^+]$, $[A^-]$ — концентрация ионов в растворе; $ПР_{MA}$ — произведение растворимости.

Для аналитических целей удобны наименее растворимые в воде осадки. Формирование осадка, удобного для количественного определения, в значительной степени зависит от условий его осаждения: температуры, концентрации реагирующих веществ, pH, скорости добавления реактива и др.

Процессы кристаллизации сопровождаются индукционным периодом — временем от момента смешивания реагентов до появления видимого осадка. Известно эмпирическое уравнение, связывающее индукционный период с начальной концентрацией реагентов:

$$t_i c_0^n = k,$$

где t_i — индукционный период; c_0 — начальная концентрация сразу после смешивания; n и k — эмпирические константы.

Продолжительность индукционного периода зависит от способа смешивания реагентов, их чистоты, степени пересыщения и не зависит от метода наблюдения. Критическая степень пересыщения η определяется отношением:

$$\eta = a_{A^-} a_{M^+}/ПА_{MA} \approx [A^-][M^+]/ПР_{MA},$$

где $ПА_{MA}$ — произведение активностей.

Как известно, при кристаллизации в системе сначала возникают мельчайшие частицы новой твердой фазы — зародыши, затем происходит рост кристаллов. Согласно современной термодинамической теории образования кристаллических зародышей изолированная система абсолютно устойчива (стабильна), если любое конечное изменение ее состояния (при постоянстве энергии) оставляет неизменной (или уменьшает) ее энтропию. Система относительно устойчива (метастабильна), если при некоторых конечных изменениях ее состояния энтропия возрастает. Примером метастабильной системы является пересыщенный раствор, энтропия которого возрастает на конечное значение при кристаллизации. В лабильной (резко пересыщенной) области происходит спонтанное зародышеобразование. В турбидиметрии необходима агрегативная устойчивость дисперсной системы. Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство ее свойств во времени, в первую очередь дисперсности и распределения частиц по объему, устойчивости к отделению раствора от осадка, к межчастичному взаимодействию.

В реальных условиях агрегативная устойчивость системы определяется факторами не только термодинамического, но и кинетического характера (столкновение частиц, диффузия,

электростатическое взаимодействие, возникновение двойного электрического слоя на межфазной границе и др.). На практике межфазное взаимодействие устраняют введением в исходные растворы реагентов сильного электролита, скорость коагуляции снижают увеличением вязкости среды.

При прохождении света через дисперсную гетерогенную систему, какой является взвесь малорастворимого вещества в момент образования, происходит ослабление светового потока в результате рассеивания и поглощения его частицами дисперсной фазы:

$$I_0 = I_п + I_р + I,$$

где I_0, $I_п$, $I_р$, I — интенсивности падающего, поглощаемого, рассеянного и прошедшего световых потоков, соответственно.

Это явление использовано в турбидиметрических и нефелометрических методах для качественной и количественной оценки малорастворимых соединений.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему I. Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощенный, то можно получить соотношение, аналогичное закону Бугера — Ламберта — Бера (1.17) для поглощения света растворами

$$D = \lg I_0/I = tl = klc,$$

где D — оптическая плотность раствора; t — коэффициент мутности; l — толщина слоя; k — эмпирическая константа; c — концентрация.

Так как поглощения света в данном случае практически не происходит, в отличие от светопоглощения A, используют понятие оптической плотности D, которая может быть измерена на фотоэлектроколориметре. Коэффициент мутности в данном уравнении аналогичен коэффициенту в законе Бугера — Ламберта — Бера. Это величина, обратная толщине такого поглощающего слоя, которая уменьшает интенсивность падающего светового потока в 10 раз, измеряется в $см^{-1}$.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой $I_р$. Способность частиц к рассеянию или отражению света определяется размером частиц и длиной волны падающего света. Интенсивность светового потока, рассеиваемого дисперсными частицами, определяется уравнением Рэлея

$$I_р = I_0 [F (NV^2/\lambda^4 R^2)(1 + \cos\theta)],$$

где F — функция от показателей преломления; N — общее число частиц; V — объем частиц; λ — длина волны падающего света; R — расстояние от детектора; θ — угол рассеяния.

Закономерность перестает выполняться, если размеры частиц приближаются к длине волны падающего света.

Если необходимо определить только размер частиц и их концентрацию, то достаточно измерить интенсивность рассеянного

света под одним углом. В этом случае уравнение Рэлея можно представить в виде:

$$I_р = I_0 kcV.$$

В нефелометрическом методе градуировочный график может быть построен в координатах $I_р$—c. Более высокая чувствительность метода по сравнению с турбидиметрией объясняется прямым измерением аналитического сигнала, что позволяет определять не только концентрации и размер частиц в золях, но и их форму, характер взаимодействия и другие свойства.

В соответствии с уравнением Рэлея мутность, используемую в турбидиметрическом анализе, можно выразить как

$$t = k'NV^2/\lambda^4,$$

где k' — эмпирическая константа
или

$$D = k'NV^2l/\lambda^4.$$

Таким образом, если взять отношение оптических плотностей для двух дисперсных систем малорастворимых веществ с одинаковым размером частиц, оно будет равно отношению концентраций, а при одной и той же концентрации отношение оптических плотностей пропорционально размерам частиц. Размер частиц в турбидиметрическом анализе не имеет такого значения, как в нефелометрии. Однако, если дисперсная система содержит частицы более 0,1 λ, появляются отклонения от закона Рэлея, что приводит к нарушению линейности градуировочного графика. Воспроизводимость результатов при определении веществ турбидиметрическим методом составляет 5%.

Формирование дисперсной системы происходит во времени, скорость ее образования зависит от концентрации ионов, образующих малорастворимое соединение. Метод, используемый для измерения изменения мутности во времени, получил название турбидиметрического кинетического. Он позволяет расширить возможности обычного метода. При кинетическом методе для определения компонента измеряют скорость реакции ($dx/d\tau$), которая в начальный момент протекания ее описывается уравнением:

$$dx/d\tau = \overline{K}([B]_0 x)[c]_0, \qquad (1.23)$$

где $\overline{K}$ — константа скорости реакции; $[c]_0$, $[B]_0$ — начальные концентрации анализируемого вещества и реагента; x — концентрация промежуточного вещества или продукта реакции, по которому определяют скорость реакции.

Обычно измеряют скорость реакции в начальный момент протекания ее, когда концентрация образующегося продукта x мала, что нивелирует протекание обратной реакции; минимальны побочные реакции; концентрация анализируемого компонента c_0 и реагента B_0 заметно не меняются. Следовательно, в этих условиях реакция протекает как реакция псевдонулевого порядка. При $x \ll c_B$ уравнение (1.23) принимает вид

$$dx/d\tau = \overline{K}[B]_0[c]_0. \qquad (1.24)$$

Начальную скорость реакции обычно определяют, применяя метод фиксирования времени или метод фиксированной концентрации. Принцип метода фиксированной концентрации (метод варьирования времени) заключается в измерении времени (τ или $\Delta\tau$), необходимого для достижения фиксированного изменения состава (Δx). Интегрируя уравнение (1.24), получим

$$1/\Delta\tau = \overline{K}[c]_0[B]_0/\Delta x.$$

Значение $1/\Delta\tau$ пропорционально концентрации анализируемого компонента $[c]_0$ при постоянных $\overline{K}$, $[B]_0$ и Δx ($[B]_0 \ll [c]_0$, Δx — предельно мало).

Преобразуем это уравнение

$$\Delta x = \overline{K}[c]_0[B]_0\Delta\tau.$$

Измеряя поглощение раствора, связанное пропорциональной зависимостью с концентрацией, определяют содержание анализируемого компонента. Обычно процесс осаждения в начальной стадии реакции не осложнен побочными явлениями (соосаждение и пр.). Поэтому фиксирование скорости образования осадка, как функции от концентрации определяемого компонента, на данной стадии реакции является оптимальным.

Таким образом, кинетические методы анализа, основанные на использовании реакций осаждения, имеют преимущество перед нефелометрическим и турбидиметрическим методами, так как для них не имеет значения полнота протекания реакции. Поэтому реакцию можно проводить в растворах сильных электролитов и кислот, что позволяет также нивелировать влияние мешающих ионов.

Работа 1. Определение сульфатов в растворе

В работе используют реакцию образования дисперсной системы малорастворимого в кислых растворах сульфата бария ($ПР = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$)

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в кислой среде.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М.

Хлорид бария $BaCl_2 \cdot H_2O$ 10%-ный раствор и т. п.

Раствор электролита NaCl+HCl. 240 г хч NaCl+20,5 мл хч HCl пл. 1,17 г/см³ в 1000 мл раствора.

Раствор сульфата натрия с концентрацией Na_2SO_4 0,2 мг/мл (0,8872 г прокаленного хч Na_2SO_4 растворяют в 1000 мл раствора).

Рабочий раствор сульфата натрия, содержащий 10 мкг в 1000 мл, готовят разбавлением полученного раствора в 20 раз.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 2;

4; 8; 12; 20 мл рабочего раствора сульфата натрия, что соответствует 20; 40; 80; 120, 200 мкг Na_2SO_4. В каждую колбу приливают по 20 мл раствора электролита и соответственно 38, 36, 32, 28, 20 мл дистиллированной воды, перемешивают круговым вращением колбы. Затем приливают 15 мл раствора хлорида бария, перемешивают, доводят объем раствора до метки и снова тщательно перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения в порядке понижения концентрации в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм с синим светофильтром. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 100 мл без сульфата натрия. Строят градуировочный график $D=f(c_{SO_4^{2-}}$ мг/мл).

Определение содержания SO_4^{2-} в растворе. Пробу анализируемого раствора доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Из полученного раствора отбирают три аликвотные части по 10 мл в мерные колбы и готовят, как указано выше, суспензии, а затем измеряют оптическую плотность. По среднему значению D, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию SO_4^{2-}-ионов в исследуемом растворе, учитывая факторы пересчета.

Работа 2. Определение хлоридов в растворе

В работе используют реакцию образования тонкодисперсной системы малорастворимого в азотнокислых растворах хлорида серебра ($ПР=1{,}78\cdot10^{-10}$)

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow.$$

Для обеспечения избирательности реакцию проводят при $pH<1$. Комплексообразователи препятствуют образованию осадка и потому мешают определению.

По градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации хлорид-ионов, построенному для стандартных растворов, находят содержание вещества в исходной пробе.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М и т. п.

Раствор хлорида калия, содержащий 0,1 мг/мл.

Рабочий раствор хлорида калия, содержащий 0,01 мг/мл Cl^-, готовят разбавлением раствора KCl.

Азотная кислота, 25%-ный раствор.

Раствор нитрата серебра, 0,1 *М.*

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 2; 5; 10; 15; 20 мл рабочего раствора хлорида калия, что соответствует 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 мг хлорид-иона. В каждую колбу приливают по 2 мл раствора HNO_3 и дистиллированную воду до объема 80 мл. Затем приливают по 1 мл раствора нитрата серебра, перемешивают круговым вращением колбы, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения (в порядке возрастания концентраций) в кюветах со слоем толщиной 50 мм с синим светофильтром. Строят градуировочный график.

Определение содержания Cl^- в растворах. Из пробы анализируемого раствора в мерной колбе вместимостью 100 мл готовят, как указано выше, суспензию и трижды измеряют ее оптическую плотность. По средним значениям D, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию Cl^- в исследуемом растворе.

Работа 3. Определение сульфатов кинетическим турбидиметрическим методом

Метод основан на том, что между концентрацией сульфатов c в сильнокислом растворе и временем τ, через которое достигается заданная оптическая плотность суспензии малорастворимого сульфата бария, существует пропорциональная зависимость, т. е. зависимость между концентрацией сульфат-ионов и скоростью их образования.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М с синим светофильтром.

Секундомер.

Хлорид бария $BaCl_2\cdot2H_2O$, 30%-ный раствор в 0,1 *М* HCl.

Хлороводородная кислота, 1,19 г/см³.

Раствор сульфата натрия Na_2SO_4, 0,1 *М* готовят из фиксанала, 1 мл содержит 4,8 мг SO_4^{2-}.

Рабочий раствор сульфата натрия, содержащий 0,47 мг SO_4^{2-} в 1 мл, готовят разбавлением раствора Na_2SO_4 в 10 раз.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 6; 8; 10; 12; 14; 15 мл рабочего раствора Na_2SO_4, что соответствует 2,9; 3,8; 4,8; 5,8; 6,7; 7,2 мг SO_4^{2-}, добавляют 50 мл 4 *М* HCl, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. В первый световой пучок фотоэлектроколориметра помещают кювету с анализируемым раствором, налитым точно до риски, в левый — кювету с дистиллированной водой. С помощью оптического клина устанавливают оптическое равновесие при $D=0{,}0$ на правом барабане, затем переводят значение оптической плотности на $D=0{,}3$ и в правую кювету из пипетки добавляют 3 мл хлорида бария. Одновременно включают секундомер. Когда стрелка гальванометра достигает нулевого положения, секундомер выключают и записывают время протекания реакции $\tau^{(c)}$. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию SO_4^{2-} в мг, по оси ординат — соответствующее значение скорости образования сульфата бария в $0{,}3/\tau$ ($с^{-1}$).

Определение содержания SO_4^{2-} в растворе. Пробу анализируемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 50 мл 4 *М* HCl, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Затем действуют так же, как описано при построении градуировочного графика. Количество SO_4^{2-} в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

1.2.5. Флуориметрия

Флуориметрический метод анализа основан на возбуждении электронных спектров испускания молекул определяемого вещества при внешнем УФ-облучении и измерении интенсивности их фотолюминесценции. Для возникновения явления люминесценции молекулы вещества необходимо перевести из основного состояния в возбужденное с длительностью его существования, достаточной для осуществления излучательного электронного перехода из возбужденного состояния в основное. Это возможно для молекул с относительно устойчивым возбужденным состоянием.

Люминесценцию, вызываемую УФ-излучением, называют флуоресценцией. Флуоресценция — свечение, прекращающееся через очень малое время после его возбуждения. Фосфоресценция — свечение, продолжающееся некоторое время и после прекращения его возбуждения. Эти явления объясняются неодинаковым механизмом возвращения возбужденной молекулы в основное состояние.

Невозбужденное состояние молекул органических соединений — синглетное. Оно характеризуется минимумом энергии и отсутствием неспаренных электронов. При возбуждении молекулы, как это видно из рис. 1.32, осуществляется электронно-колебательный синглет-синглетный переход $S_0 \longrightarrow S_1{}^{V_r}$. Избыток колебательной энергии на возбужденном уровне $S_1{}^{V_n}$ может быть утрачен за счет безызлучательного процесса внутренней конверсии (ВК) $S_1{}^{V_n} \longrightarrow S_1{}^{V_0}$. При переходе электрона с нижнего возбужденного колебательного уровня на основной $S_1{}^{V_0} \longrightarrow S_0{}^{V_0}$ излучается квант флуоресценции.

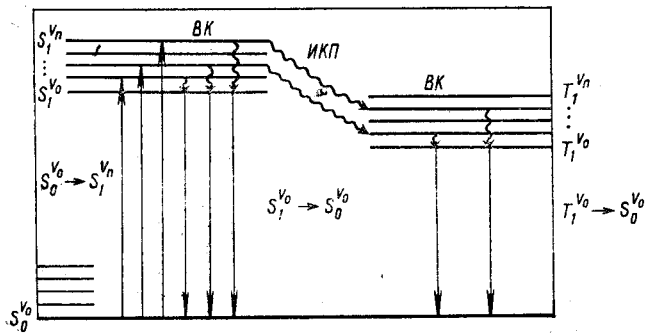


Рис. 1.32. Схема энергетической диаграммы флуоресценции и фосфоресценции

Если возбужденное состояние относительно устойчиво, то электрон, находящийся на возбужденном синглетном уровне $S_1{}^{V_n}$, может осуществить нерегламентированный правилами отбора интеркомбинационный переход (ИКП) $S_1{}^{V_n} \longrightarrow T_1{}^{V_n}$ и попасть на триплетный уровень возбужденного состояния $T_1{}^{V_n}$. Время жизни возбужденного триплетного состояния велико — от 10^{-4} до нескольких секунд, вероятность запрещенного триплет-синглетного перехода мала: наблюдается явление фосфоресценции.

Участие колебательных подуровней в механизме люминесценции приводит к появлению широких 100—200 нм полос излучения.

Эффективность преобразования энергии возбуждения $E_п$ в энергию излучения $E_ф$ характеризуют энергетическим $\varphi_{эн}$ и квантовым (так как $E = h\nu N$) $\varphi_{кв}$ выходом флуоресценции $\varphi_{эн} = E_ф/E_п$ и $\varphi_{кв} = N_ф/N_п$, где $N_ф$, $N_п$ — число излученных и поглощенных квантов.

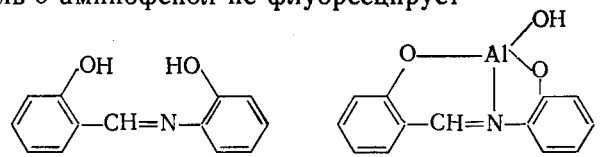
Чем больше квантовый выход, тем интенсивнее флуоресценция. К снижению $\varphi_{эн}$ приводит явление тушения флуоресценции за счет дезактивации возбужденного состояния.

Величина $\varphi_{эн}$ зависит от длины волны возбуждающего излучения (закон Вавилова). Однако спектр люминесценции сложных молекул в конденсированной фазе не зависит от длины волны возбуждающего излучения, потому что излучение квантов флуоресценции осуществляется только с одного уровня ($S_1{}^{V_0}$, см. рис. 1.32). Так как наблюдается одновременное и независимое друг от друга свечение очень большого числа молекул, суммарное излучение некогерентно. Энергия излученных квантов меньше энергии поглощенных, поэтому максимум спектра флуоресценции сдвинут в сторону длинных волн по отношению к максимуму спектра поглощения этого же соединения (правило Стекса — Ломмеля).

Неорганические соединения, у которых возможен переход возбужденных электронов на основной уровень только с определенных энергетических уровней, обладают флуоресценцией. Этим требованиям удовлетворяют соединения редкоземельных элементов и урана (III, IV, VI). Флуоресценция свойственна, в основном, органическим соединениям. Поэтому в анализе неорганических веществ используют флуорогенные органические аналитические реагенты, образующие флуоресцирующие комплексы с ионами металлов. Чем сильнее поглощает органическое соединение в ультрафиолетовой области спектра, тем интенсивней его флуоресценция. Этому условию удовлетворяют алифатические, насыщенные циклические соединения, соединения с системой сопряженных двойных связей, и в меньшей степени ароматические соединения с гетероатомами. Введение электронодонорных заместителей в молекулу органического соединения

усиливает флуоресценцию, электроноакцепторных — тушит ее. Заместители, слабо взаимодействующие с π-электронной системой молекулы (CH_3—, —SO_3H...), не влияют на флуоресценцию.

Флуоресценция почти всегда отсутствует, если возможно вращение отдельных частей молекулы относительно друг друга, так как в этом случае энергия возбуждения растрачивается на взаимное превращение конформационных изомеров. Например, салицилаль-*о*-аминофенол не флуоресцирует



а его хелат с Al^{3+} обладает ярко-зеленой флуоресценцией, так как ион Al^{3+} фиксирует положение отдельных частей молекулы реагента.

При низких концентрациях флуорогена интенсивность флуоресценции $I_ф$ пропорциональна числу излученных квантов $N_ф$

$$I_ф = k_ф N_ф = k_ф \varphi_{кв} N_п, \qquad (1.25)$$

где $k_ф$ — коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов $N_п$ пропорционально поглощенному возбуждающему излучению $(I_0 — I)$:

$$N_п = k_п (I_0 — I) = k_п \left(I_0 — I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda lc}\right) = k_п I_0 \left(1 — 10^{-\varepsilon_\lambda lc}\right), \qquad (1.26)$$

где I_0, I — интенсивности падающего и прошедшего УФ-потоков; $k_п$ — коэффициент пропорциональности.

Из этих уравнений (1.25) и (1.26) получим:

$$I_ф = k_ф k_п \varphi_{кв} I_0 \left(1 — 10^{-\varepsilon_\lambda lc}\right).$$

Так как концентрация флуоресцирующего вещества в растворе мала, поглощение возбуждающего УФ-излучения незначительно, следовательно

$$I_ф = k_ф k_п \varphi_{кв} I_0 \varepsilon_\lambda lc = kc.$$

Таким образом, интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества, однако в области относительно высоких концентраций наблюдается явление концентрационного тушения, происходящее при увеличении доли безызлучательных переходов, и линейная зависимость между $I_ф$ и c нарушается (рис. 1.33).

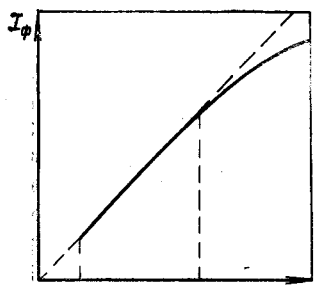
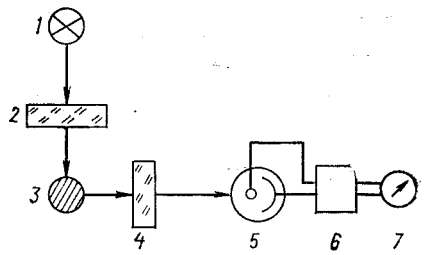


Рис. 1.33. Экспериментально снятая зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества

Рис 1.34. Принципиальная схема флуориметра:

1 — источник УФ-излучения; *2* — первичный светофильтр; *3* — кювета с пробой; *4* — вторичный светофильтр; *5* — фотоэлемент; *6* — электронный усилитель; *7* — миллиамперметр



Концентрационное тушение обусловливает верхний предел диапазона определяемых концентраций приблизительно 10^{-4} *М*. Высокая интенсивность флуоресценции объясняет низкий предел обнаружения метода, составляющий 10^{-8}%.

Принципиальная схема типового флуориметра показана на рис. 1.34. Излучение источника *1*, выделенное первичным светофильтром *2*, попадает на кювету с пробой *3*. Возникающее излучение флуоресценции $I_ф$ через вторичный светофильтр *4* попадает на фотоэлемент или фотоумножитель *5*, где оно преобразуется в электрический сигнал, пропорциональный интенсивности флуоресценции, который усиливается электронным усилителем *6* и измеряется миллиамперметром. При использовании линейного участка градуировочного графика воспроизводимость флуориметрических определений составляет приблизительно 5%. Метод применяют для чувствительного определения очень малых количеств элементов при анализе органических веществ, при определении малых количеств витаминов, гормонов, антибиотиков, канцерогенных соединений, нефтепродуктов и др.

Комбинирование флуориметрии с методами концентрирования, например с экстракцией, позволяет понизить предел обнаружения. Используя же флуоресцентные индикаторы, можно осуществлять чувствительные титриметрические определения даже в мутных и окрашенных растворах.

Работа 1. Определение урана по свечению уранилфосфатных комплексов

Характер и интенсивность флуоресценции соединений урана зависят от состава соединения, свойств растворителя, внешних факторов. Для соединений уранила характерно медленное нарастание концентрационного тушения.

В фосфорнокислых растворах уранил образует ряд комплексов

$[UO_2(H_2PO_4)]^+$—$[UO_2(H_2PO_4)_3]^-$, $[UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4]^+$—$[UO_2(H_3PO_4)_3]^{2+}$,

флуоресцирующих желто-зеленым светом. Какой из комплексов будет преобладать, зависит от концентрации фосфорной кислоты, pH раствора, природы и концентрации посторонних электролитов. Максимальная интенсивность флуоресценции достига-

ется при 5%-ной концентрации H_3PO_4. Наиболее сильными тушителями являются иодиды, ионы серебра, глицерин.

Приборы и реактивы

Флуориметр ЭФ-ЗМА.

Рабочий раствор нитрата уранила, 2,1095 г $UO_2(NO_3)_2$ растворяют в 1 л раствора.

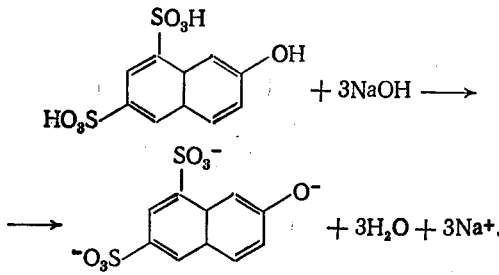
Фосфорная кислота, 50%-ный раствор.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В 6 мерных колб вместимостью 100 мл вводят пипеткой 0 (раствор фона), 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего раствора нитрата уранила и мерным цилиндром по 5 мл раствора фосфорной кислоты. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Кювету флуориметра ополаскивают соответствующим эталонным раствором, затем наливают его в кювету и измеряют интенсивность флуоресценции 3—5 раз. В качестве первичного используют светофильтр ФК-1, в качестве вторичного — В-2 (λ=400—580 нм). По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах интенсивность флуоресценции $I_ф$ — концентрация урана c

Определение концентрации урана в анализируемом растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции. По ее среднему значению по градуировочному графику находят концентрацию урана и рассчитывают его содержание в растворе анализируемого образца. Если при построении градуировочного графика из-за недостаточной воспроизводимости наблюдается разброс точек, необходимо методом наименьших квадратов рассчитать уравнение прямой и концентрацию урана определить по ней.

Работа 2. Определение 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты по свечению ее аниона

Ионы 2-нафтал-6,8-дисульфокислоты в растворе при pH=9—10, возбужденные ультрафиолетовым излучением, флуоресцируют синим светом



Приборы и реактивы

Флуориметр ЭФ-ЗМА или другой конструкции.

Раствор двунатриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты концентрации 1 мг/мл.

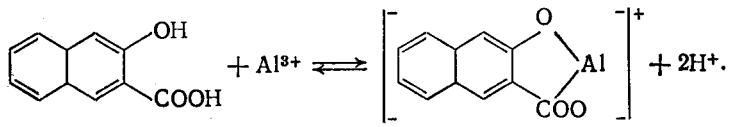
Гидроксид натрия, 0,1 *М* раствор.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В 6 мерных колб вместимостью 100 мл вводят пипеткой 0 (раствор фона), 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего раствора двунатриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты и мерным цилиндром по 4 мл раствора NaOH. Объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Кювету флуориметра ополаскивают соответствующим стандартным раствором, затем наливают его в кювету и измеряют интенсивность флуоресценции 3—5 раз. В качестве первичного используют светофильтр В-1, в качестве вторичного — ФК-2. По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах интенсивность флуоресценции $I_ф$ — концентрация 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты $c_к$.

Определение концентрации 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты в анализируемом растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции. По ее среднему значению по градуировочному графику находят концентрацию кислоты и рассчитывают ее содержание в растворе анализируемого образца.

Работа 3. Определение алюминия по свечению его комплекса с 2-окси-3-нафтойной кислотой

Ионы алюминия с 2-окси-3-нафтойной кислотой образуют в растворе при pH=3 комплекс, флуоресцирующий ярко-голубым светом. Состав комплекса при pH=5,81—Al : кислота=1 : 1, β= =$2{,}37\cdot10^4$. Реагент при pH$\geqslant$2 флуоресцирует зеленым светом.



Приборы и реактивы

Флуориметр ЭФ-ЗМА или другой конструкции.

Раствор натриевой соли 2-окси-3-нафтойной кислоты, 10^{-4} *М.*

Рабочий раствор алюминия, содержащий 5 мкг/мл Al; 2,3720 г $KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$ в 1 л раствора.

Ацетатный буферный раствор, pH=5,8. К 107,5 мл 1 *М* раствора CH_3COOH добавляют 100 мл 1 *М* раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В 6 мерных колб вносят пипеткой по 10 мл анализируемого раствора и мерным цилиндром по 10 мл раствора ацетатного буферного раствора, по 10 мл раствора натриевой соли 2-окси-3-нафтойной кислоты, из бюретки добавляют 0, 2, 5, 10, 15, 20 мл рабочего раствора алюминия. Объемы раство-

ров доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 1 ч измеряют интенсивность флуоресценции приготовленных растворов 3—5 раз. В качестве первичного используют светофильтр В-1 $\lambda = 320—390$ нм, в качестве вторичного — В-2 $\lambda = 400—520$ нм. По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах интенсивность флуоресценции — концентрация алюминия c_{Al}. По среднему значению интенсивности флуоресценции по градуировочному графику находят концентрацию алюминия и рассчитывают его содержание в анализируемом растворе.

Работа 4. Определение сульфид-ионов по тушению флуоресценции тетрамеркурацетатфлуоресцеина

Сульфид-ионы тушат желто-зеленую флуоресценцию щелочного раствора тетрамеркурацетатфлуоресцеина $C_{20}H_8O_5(HgOOCCH_3)_4$ в результате образования сульфида ртути(I), приводящего к разрушению флуоресцирующего соединения:

$$C_{20}H_8O_5(HgOOCCH_3)_4 + 2S^{2-} \longrightarrow 2Hg_2S + 4CH_3COO^- + C_{20}H_8O_5.$$

Максимум флуоресценции наблюдается при $\lambda = 530$ нм, пропорциональность между тушением и концентрацией сульфид-иона сохраняется в пределах 0,001—0,02 мкг/мл S при концентрации тетрамеркурацетатфлуоресцеина 0,8 мкг/мл. Воспроизводимость определения около 10%. Тушителями флуоресценции также являются тиоацетамид, тиокарбамид, соединения, содержащие SH-группы, I^-, Br^-, SO_3^{2-}, CN^-.

Приборы и реактивы

Флуориметр ЗФ-ЭМА или другой конструкции.

Гидроксид калия чда, 1%-ный раствор.

Раствор тетрамеркурацетатфлуоресцеина (ТМАФ).

Растворяют 0,02 г ТМАФ в 100 мл 0,01 *М* раствора КОН.

Рабочий раствор готовят разбавлением 0,01 *М* раствором КОН в 100 раз в день анализа, раствор ТМАФ хранят в темной склянке не более двух месяцев.

Рабочий раствор сульфида натрия концентрации 2,5 мкг/мл. Растворяют 0,0187 г хч безводного Na_2S в мерной колбе вместимостью 1000 мл в 0,01 *М* растворе КОН.

Выполнение работы. Построение градуировочного графика. В 4 мерные колбы мерным цилиндром наливают по 20 мл 1%-ного раствора КОН и из бюретки по 20 мл рабочего раствора ТМАФ, из микробюретки вводят: 0 (раствор фона), 0,2; 0,3; 0,4 мл стандартного раствора Na_2S. Объем растворов доводят до метки 1%-ным раствором КОН и перемешивают. Измеряют интенсивность флуоресценции 3—5 раз. В качестве первичного используют светофильтр В-1, в качестве вторичного — В-2. По средним значениям интенсивностей строят градуировочный график в координатах интенсивность флуоресценции I — концентрация сульфид-иона c_S.

Определение концентрации сульфид-иона в анализируемом растворе. Из аликвотной части анализируемого раствора готовят раствор аналогично стандартным и измеряют 3—5 раз интенсивность его флуоресценции, по ее среднему значению по градуировочному графику находят концентрацию сульфид-иона и рассчитывают его содержание в растворе анализируемого образца.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Русанов А. К., Ильясова Н. В.* Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М.: Госгеоиздат, 1958.
2. Таблицы спектральных линий/Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Славный В. А. и др. 3-е изд. М., Наука, 1977. 798 с.
3. *Свентицкий Н. С.* Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М.: Физматгиз, 1961. 314 с.
4. *Тарасевич Н. И.* Руководство к практикуму по спектральному анализу. М.: Изд-во МГУ, 1977. 136 с.
5. *Полуэктов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Наука, 1967. 307 с.
6. *Брицке М. Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. 224 с.
7. *Львов Б. В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 1392 с.
8. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия. 1968. 387 с.
9. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975. 359 с.
10. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., Химия, 1976. 374 с.
11. *Пешкова В. М., Громова М. И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
12. *Булатов М. И. Калинкин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 376 с.
13. *Головина А. П., Левшин Л. В.* Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. 245 с.
14. *Юденфельд С.* Флуоресцентный анализ в биологии и медицине. М.: Мир, 1965. 484 с.

ГЛАВА 2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз может происходить электродная реакция между компонентами этих фаз, в результате которой электрический заряд переходит из одной фазы в дру-

гую, и на межфазной границе устанавливается потенциал. В отсутствие электрического тока ($I=0$) в замкнутой гальванической цепи на межфазной границе устанавливается равновесие и потенциал достигает равновесного значения. Если через ячейку проходит электрический ток ($I\neq0$), на межфазной границе равновесие не достигается и в результате электродного процесса электроны переходят из электрода в раствор (или положительный заряд в обратном направлении).

В состав электролитической ячейки входят два или три электрода, один из которых — индикаторный или рабочий, второй — электрод сравнения и третий — вспомогательный. Электрод, действующий как датчик, реагируя на фактор возбуждения и на состав раствора (не оказывая влияния на состав раствора за время измерения), является индикаторным. Если под действием тока, протекающего через ячейку, происходит значительное изменение состава раствора, электрод — рабочий. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Используемый в трехэлектродной ячейке вспомогательный электрод (противоэлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электродной (электрохимической) реакции или в электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами. Согласно рекомендациям ИЮПАК* электрохимические методы анализа можно классифицировать следующим образом: 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчет не принимается (кондуктометрия при низких и высоких частотах); 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Электрические параметры (сила тока, напряжение, сопротивление) могут служить аналитическими сигналами, если они измерены с достаточной точностью. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости «аналитический сигнал — состав», либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии. Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрацию вещества в широком интервале ($1\div10^{-9}$ моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью, могут быть легко автоматизированы и использованы в автоматических производственных циклах.

* ЖАХ, 1978. Т. 33, № 8, С. 1647—1677.

2.1. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрический метод анализа основан на изучении зависимости между проводимостью раствора и концентрацией ионов в этом растворе. Электрическая проводимость — электропроводность раствора электролита — является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В поле электрического тока движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих противоположно заряженных ионов. Это так называемые релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется, в основном, числом, скоростью (подвижностью) мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя.

Различают удельную $\varkappa$ и эквивалентную λ электропроводность раствора. Удельная электропроводность ($См\cdot см^{-1}$ или $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) — это электропроводность 1 $см^3$ раствора, находящегося между электродами площадью 1 $см^2$ каждый, расстояние между которыми равно 1 см.

$$\varkappa = \alpha cF(z_+u_+ + z_-u_-), \qquad (2.1)$$

где α — степень диссоциации электролита; c — концентрация электролита, экв/$см^3$; F — число Фарадея; u_+, u_-, z_+, z_- — скорость движения (м/с) и заряд катионов и анионов соответственно при напряженности электрического поля 1 В/см.

Эквивалентная электропроводность ($См\cdot см^2\cdot экв^{-1}$) — это электропроводность раствора, содержащего 1 эквивалент электролита, измеренная при расстоянии между электродами 1 см. Удельная и эквивалентная электропроводность связаны между собой уравнением:

$$\lambda = (1000/c)\varkappa. \qquad (2.2)$$

В кондуктометрическом методе анализа измеряемым аналитическим сигналом является электропроводность раствора. Зависимость этого параметра от концентрации представлена на рис. 2.1. По мере увеличения концентрации растворенного электролита увеличивается количество ионов-переносчиков заряда, т. е. растет удельная электропроводность. Однако после достижения определенного максимального значения удельная электропроводность начинает уменьшаться, поскольку для сильных электролитов усиливаются релаксационный и электрофоретический эффекты, а для слабых электролитов уменьшается степень их диссоциации. Электропроводность бесконечно разбавленного раствора λ_∞ определяется подвижностью ионов в отсутствие тормозящих эффектов $\lambda_{\infty+}$ и $\lambda_{\infty-}$

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}. \qquad (2.3)$$

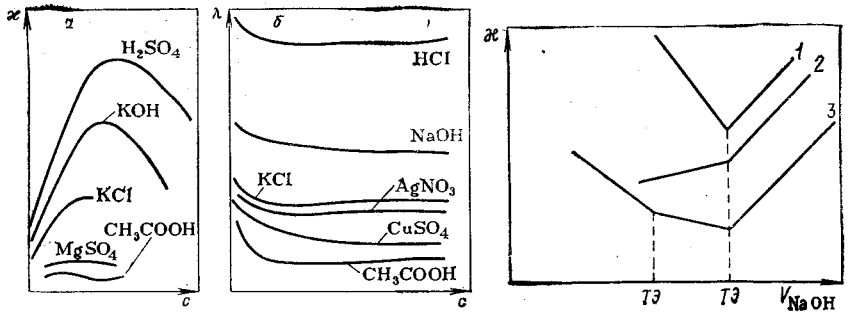


Рис. 2.1. Зависимость удельной (*а*) и эквивалентной (*б*) электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации

Рис. 2.2. Кривые кондуктометрического титрования кислот раствором NaOH: *1* — сильная кислота; *2* — слабая кислота; *3* — смесь сильной и слабой кислот

С ростом концентрации эквивалентная электропроводность раствора уменьшается, для сильного 1—1 валентного электролита она может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \lambda_\infty - (A + B\lambda_\infty)\sqrt{c}, \qquad (2.4)$$

где A и B — величины, зависящие от температуры, вязкости раствора и диэлектрической проницаемости растворителя.

Метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямую кондуктометрию используют для определения концентрации растворов сравнительно редко, поскольку регистрируемый аналитический сигнал не избирателен: электропроводность раствора — величина аддитивная, определяемая наличием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод, а также для определения таких важных для аналитической химии величин, как константы диссоциации электролитов, состав и константы устойчивости комплексных соединений, растворимости малорастворимых электролитов.

Электропроводность растворов можно измерять с высокой точностью только в разбавленных растворах. В этом случае выполняются требования теории межионного взаимодействия Дебая — Гюккеля — Онзагера и зависимость λ—$\sqrt{c}$ линейна для 1—1-валентного электролита (в то время как зависимость λ—c — не линейна — см. рис. 2.1). Отклонение от линейной зависимости λ—$\sqrt{c}$ свидетельствует об образовании ассоциатов, ионных пар. На практике линейная зависимость реализуется только для растворов электролитов в отсутствие примесей ионного характера. В силу этих причин, как указывалось ранее, следует отдавать предпочтение методу кондуктометрического титрования, а не прямой кондуктометрии.

Большее распространение в аналитической практике получил метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химической реакции, в результате которой происходит заметное изменение электропроводности раствора. При кондуктометрическом титровании могут быть использованы химические реакции всех типов. Так как электропроводность является функцией концентрации, то электропроводность должна изменяться по ходу титрования. На рис. 2.2 представлены кривые кондуктометрического титрования кислот различной силы и их смеси раствором сильного основания. По излому на кривой можно определить точку эквивалентности.

При проведении кондуктометрического титрования для получения резкого излома на кривых титрования необходимо учитывать эффект разбавления. Эффект разбавления можно свести к минимуму, титруя большой объем разбавленного раствора в ячейке концентрированным раствором из микробюретки.

Для получения надежных результатов при кондуктометрическом титровании следует иметь в виду, что удельная электропроводность, изменяющаяся в процессе химической реакции, является аналитическим сигналом, зависящим от многих факторов, которые надо учитывать: констант образования (диссоциации) всех участников химической реакции, константы автопротолиза растворителя, подвижности ионов, ионной силы раствора и др. Использование неводных органических растворителей значительно расширяет возможности кондуктометрического метода анализа.

Правильным подбором титранта и растворителя создают благоприятные условия для титрования, при которых получается кривая титрования с резким изломом и погрешность определения конечной точки титрования невелика. Присутствие посторонних электролитов со значительной электропроводностью мешает определению, так как «фоновый» сигнал становится столь значимым, что не удается зарегистрировать изменение электропроводности в ходе титрования.

Кондуктометрическое титрование обладает рядом достоинств: возможно дифференцированное титрование смесей ряда кислот или оснований, титрование мутных, окрашенных растворов, а также возможно титрование при образовании гидролизующихся солей. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-4} моль/л, погрешность определений 2%.

Электропроводность раствора (или его сопротивление) измеряют в соответствующей электролитической ячейке, представляющей собой стеклянный сосуд с вмонтированными электродами. Конструкция ячейки для кондуктометрических измерений должна соответствовать интервалу измеряемых сопротивлений и константа ячейки при этих измерениях должна оставаться постоянной. Константа ячейки (A см$^{-1}$) определяется площадью электродов (S, см^2), расстоянием между ними (L, см) и зависит от формы сосуда и объема раствора

$$A = L/S.$$

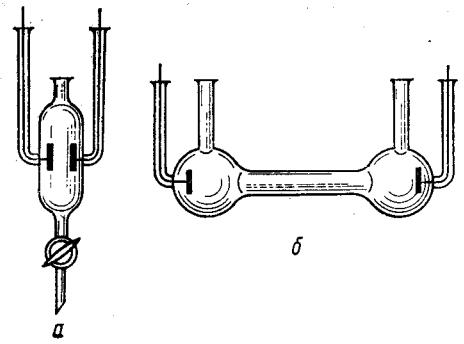


Рис. 2.3. Электролитические ячейки для измерения электропроводности растворов, плохо проводящих (*а*) и хорошо проводящих (*б*) электрический ток

Прямое измерение константы ячейки невозможно, ее определяют, используя стандартные растворы KCl, для которых известны значения удельной электропроводности при различных температурах. Измерив сопротивление R ячейки, заполненной раствором KCl, и воспользовавшись табличным значением $\varkappa$, из соотношения $A=\varkappa R$ вычисляют константу ячейки A.

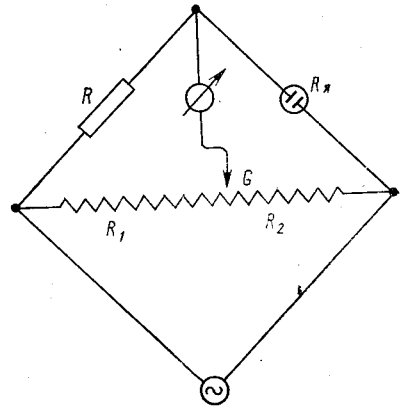
Как правило, электроды, изготовленные из листовой платины, жестко закреплены, так что расстояние между ними не изменяется. Расстояние между электродами и их поверхность выбирают в зависимости от сопротивления раствора: чем выше измеряемое сопротивление, тем больше должна быть площадь электродов и меньше расстояние между ними. С учетом этого выбирают ячейку (рис. 2.3).

Кондуктометрические измерения можно проводить при постоянном или переменном токе с использованием мостовых или компенсационных измерительных схем. Измерения при постоянном токе на практике проводят редко, поскольку точно зафиксировать электропроводность в этих условиях нельзя из-за поляризации электродов. Чаще измеряют электропроводность (сопротивление) растворов с помощью установок и приборов, принципиальная схема которых включает мост Уитстона (рис. 2.4) с источником переменного тока частотой 500—5000 Гц. Детектором тока (нуль-индикатором) служит микроамперметр с выпрямителем или электронно-лучевой осциллограф. В плечи моста вмонтированы следующие сопротивления: $R_я$ — сопротивление ячейки, R — магазин сопротивлений, R_1 и R_2 — переменные сопротивления — плечи проволочного реохорда. Сопротивление R_2 должно быть близким к сопротивлению раствора. С помощью скользящего контакта G подбирают такое соотношение R_1 и R_2, чтобы в диагонали моста ток отсутствовал. Тогда сопротивление ячейки легко рассчитать:

$$R_я = R(R_2/R_1).$$

Однако, поскольку в схему моста входит источник переменного тока, балансировка моста осложнена влиянием индуктивностей и емкостей всей цепи. Емкость электролитической ячейки и цепи приводит к тому, что наряду с активной составляющей сопротивления измеряется реактивная составляющая. Выбирая оптимальные значения частоты и плотности тока, концентрации электролита и ячейку специальной конструкции, можно избежать ошибки в определении электропроводности.

Рис. 2.4. Мост для измерения электропроводности



Отечественная промышленность выпускает реохордные мосты Р-38, Р-556, Р-577 и другие, которые успешно используют для кондуктометрических измерений. Кондуктометр «Импульс» позволяет измерять удельную электропроводность растворов в интервале $1 \div 10^{-6}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.

Работа 1. Определение слабой кислоты и соли слабого основания в их смеси

При титровании сильным основанием смесей кислот с солями слабых оснований возможны следующие равновесия:

$$HA + OH^- \rightleftharpoons H_2O + A^-,$$

$$K^+ + OH^- \rightleftharpoons KOH.$$

Из расчета теоретических кривых титрования следует, что в зависимости от значения (pK_a+pK_b) процесс титрования смесей кислот с солями протекает следующим образом: $(pK_a+pK_b) \leqslant 12$ — сначала реагирует кислота, затем вытесняется слабое основание из его соли; $(pK_a+pK_b) \geqslant 16$ — реакция вытеснения слабого основания из соли предшествует реакции взаимодействия кислоты с титрантом; $(pK_a+pK_b) = 12 \div 16$ — обе реакции протекают параллельно, дифференцированное титрование невозможно.

Такими же критериями определяется возможность титрования смесей оснований с солями слабых кислот.

При соблюдении изложенных условий методом кондуктометрического титрования возможно с достаточной точностью анализировать большое количество смесей, содержащих кислоты или основания разной силы и соли слабых оснований или кислот. Например, при титровании смеси NaOH и CH_3COONa ($pK_a=4{,}75$) раствором HCl на кривой титрования регистрируются два излома, первый из которых соответствует титрованию NaOH, второй — титрованию CH_3COONa, поскольку $(pK_a+pK_b) < 12$.

В данной работе предлагается определить содержание борной кислоты ($pK_a=9{,}24$) и гидрохлорида гидроксиламина ($pK_b=8{,}3$). Поскольку $(pK_a+pK_b)=17$, сначала титруется гидроксиламин, затем борная кислота — на кривой титрования четко проявляются два излома.

Приборы и реактивы

Кондуктометр «Импульс», реохордный мост или любая другая кондуктометрическая установка.

Ячейка с платиновыми электродами.

Магнитная мешалка.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 *М*.

Анализируемый раствор: смесь ~0,1 *М* растворов H_3BO_3 и гидрохлорида гидроксиламина.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Пипеткой переносят 10 мл приготовленного раствора из мерной колбы в ячейку для титрования, доливают дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов (40—50 мл) и титруют раствором NaOH при непрерывном перемешивании: титрант приливают порциями по 0,5 мл. Регистрируют показания прибора — удельную электропроводность $\varkappa$ или сопротивление R.

Строят кривую титрования в координатах $\varkappa(R)—V_{NaOH}$, предварительно исправив показания прибора с учетом разбавления. По излому на кривой определяют конечную точку титрования и, пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание борной кислоты и гидрохлорида гидроксиламина.

Работа 2. Определение хлоридов и иодидов в их смеси

При титровании смеси хлоридов и иодидов раствором $AgNO_3$ в кислой и нейтральной средах происходит последовательное осаждение AgI ($ПР_{AgI}=8{,}3\cdot10^{-17}$), затем AgCl ($ПР_{AgCl}=1{,}8\times\times10^{-10}$). Однако, поскольку подвижности Cl^- и I^- близки ($\lambda_{\infty Cl^-}=76{,}4$; $\lambda_{\infty I^-}=78{,}8$), на кривой кондуктометрического титрования наблюдается только один излом, соответствующий суммарному содержанию галогенидов. В присутствии $NH_3\cdot H_2O$ при титровании образуется менее растворимый осадок AgI, а в избытке титранта — растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$: на кривой кондуктометрического титрования фиксируется один излом, соответствующий титрованию иодидов. Содержание хлоридов в смеси рассчитывают по разности результатов титрования в нейтральной и аммиачной средах.

Приборы и реактивы

Кондуктометр «Импульс», реохордный мост или кондуктометрическая установка любого типа.

Ячейка с платиновыми электродами.

Магнитная мешалка.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Универсальная индикаторная бумага.

Раствор $NH_3\cdot H_2O$, концентрированный.

Стандартный раствор $AgNO_3$, 0,01 *М*.

Анализируемый раствор: смесь ~0,001 *М* растворов KCl и KI.

Выполнение работы. Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. В ячейку для титрования пипеткой переносят 10 мл этого раствора, приливают примерно 40 мл дистиллированной воды так, чтобы уровень раствора полностью покрыл рабочую часть электродов и при непрерывном перемешивании титруют раствором $AgNO_3$. Регистрируют показания прибора после введения каждой порции титранта.

Строят кривую титрования в координатах удельная электропроводность (или сопротивление) — объем раствора $AgNO_3$. По излому кривой находят объем $AgNO_3$ (V), соответствующий конечной точке титрования суммы хлоридов и иодидов.

В ячейку из мерной колбы вносят 10 мл анализируемого раствора, 40 мл дистиллированной воды и по каплям добавляют водный раствор аммиака до $pH\approx9$ (контролируют универсальной индикаторной бумагой) и титруют раствором $AgNO_3$ при перемешивании. Регистрируют показания прибора.

Строят кривую титрования, находят объем $AgNO_3$ (V_1), соответствующий конечной точке титрования иодидов. Разность объемов ($V—V_1$) соответствует содержанию хлоридов. По формулам титриметрического анализа рассчитывают содержание хлоридов и иодидов в анализируемой воде.

Работа 3. Определение ионов Ni^{2+} *и* Ca^{2+} *в их смеси*

При определении Ni^{2+} и Ca^{2+} использована реакция комплексообразования. При кондуктометрическом титровании, основанном на комплексообразовании, в качестве титранта чаще всего выбирают раствор двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, сокращенная запись Na_2H_2Y). В зависимости от pH среды при титровании могут образовываться средние и протонированные комплексонаты, а также различные продукты диссоциации этилендиаминтетрауксусной кислоты. Несмотря на сложный состав раствора на кривых титрования в буферном растворе или в отсутствие его имеется четко выраженный излом.

При титровании раствором ЭДТА солей металлов в растворах, не содержащих буферных смесей, на кривой титрования имеется максимум, соответствующий точке эквивалентности, до точки эквивалентности электропроводность раствора возрастает за счет увеличения концентрации наиболее подвижных ионов H^+ в соответствии с реакцией, происходящей, например, при pH=5:

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(4-n)-} + 2H^+.$$

После точки эквивалентности электропроводность раствора уменьшается в результате связывания H^+ избытком титранта

в малодиссоциированную кислоту

$$H^+ + H_2Y^{2-} \rightleftarrows H_3Y^-,$$
$$H^+ + H_3Y^- \rightleftarrows H_4Y.$$

Кондуктометрическое титрование растворов $5 \cdot 10^{-3}$ *М* с использованием комплексона можно проводить в отсутствие буферного раствора, если образуется средний комплексонат высокой устойчивости ($\lg \beta_{MY^{(4-n)-}} \geqslant 16{,}4$).

При титровании с использованием буферных растворов оптимальное значение pH среды определяется устойчивостью комплексного соединения и это значение, как правило, тем ниже, чем более устойчив комплексонат (чем больше степень окисления металла, образующего его). Для прогнозирования возможности кондуктометрического титрования катионов металлов (например, для $5 \cdot 10^{-3}$ *М*) раствором ЭДТА рекомендуется использовать следующие данные (β — константа устойчивости комплекса состава $MY^{(4-n)-}$:

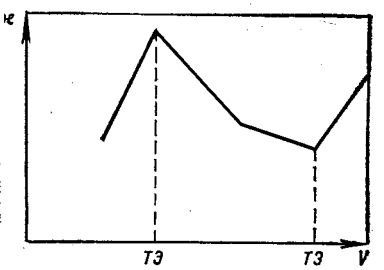
pH	1÷3	3÷4	4	4÷5	8÷10
lg β	20	18÷19	16÷16,5	14÷15	7÷11

Более четкий излом на кривой титрования наблюдается в отсутствие буферных смесей. При титровании смесей катионов первый компонент, образующий более устойчивый комплекс, обычно титруют без добавления буферного раствора, второй — после добавления буферного раствора. С помощью такого приема удается раздельно определить содержание ионов Ni^{2+} и Ca^{2+}: при титровании раствором ЭДТА в слабокислой среде в отсутствие буферного раствора титруют никель ($\lg\beta_{NiY^{2-}} = 18{,}62$; $\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10{,}70$), затем вводят аммиачный буферный раствор, поддерживающий pH ≈ 9, и титруют ионы кальция (комплексонат никеля не разрушается в присутствии аммиака, так как $\lg \beta_{Ni(NH_3)_4^{2+}} = 7{,}5$). Кривая титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} представлена на рис. 2.5.

Приборы и реактивы
Кондуктометрическая установка любого типа.
Ячейка с платиновыми электродами.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Аммиачный буферный раствор, 1 *М* по NH_4Cl и $NH_3 \cdot H_2O$.
Стандартный раствор ЭДТА, 0,05 *М.*
Анализируемый раствор: смесь ~0,05 *М* растворов $NiCl_2$ и $CaCl_2$.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают. В ячейку отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора, прибавляют 40 мл дистиллированной воды и титруют раствором ЭДТА при перемешивании, регистрируя показания прибора после прибавления 0,5 мл титранта. Удельная электропровод-

Рис. 2.5. Кривая кондуктометрического титрования смеси ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} раствором ЭДТА



ность раствора до ТЭ увеличивается, после ТЭ начинает уменьшаться. После достижения максимального значения электропроводности, в ячейку добавляют 20 мл аммиачного буферного раствора и продолжают титровать. Полученные значения пересчитывают с учетом разбавления (объем раствора существенно изменился после добавления буферного раствора) и строят кривую титрования в координатах $\varkappa - V_{ЭДТА}$. Первый излом на кривой соответствует оттитровыванию ионов никеля, второй — кальция. Пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание никеля и кальция в исходном растворе.

2.2. ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Высокочастотное титрование — вариант бесконтактного кондуктометрического метода анализа, в котором анализируемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты (порядка нескольких мегагерц). При повышении частоты внешнего электрического поля электропроводность растворов электролитов увеличивается (эффект Дебая — Фалькенгагена), поскольку уменьшается амплитуда колебания ионов в поле переменного тока, период колебания ионов становится соизмерим с временем релаксации ионной атмосферы (примерно 10^{-6} с для разбавленных растворов), тормозящий релаксационный эффект снимается. Поле высокой частоты деформирует молекулу, поляризуя ее (деформационная поляризация) и заставляет полярную молекулу определенным образом перемещаться (ориентационная поляризация). В результате таких поляризационных эффектов возникают кратковременные токи, изменяющие электропроводность, диэлектрические свойства и магнитную проницаемость растворов. Измеряемая в этих условиях полная электропроводность высокочастотной кондуктометрической ячейки $\boldsymbol{\lambda}$ складывается из активной составляющей $\lambda_{акт}$ — истинной проводимости раствора — и реактивной составляющей $\lambda_{реакт}$ — мнимой электропроводности, зависящей от частоты и типа ячейки:

$$\boldsymbol{\lambda} = \lambda_{акт} + \sqrt{-1}\,\lambda_{реакт}. \qquad (2.5)$$

Функциональная зависимость этих электрохимических параметров от состава раствора сложна и не может быть использована для прямого высокочастотного анализа.

Широкое распространение получил метод высокочастотного титрования с использованием реакций кислотно-основного взаи-

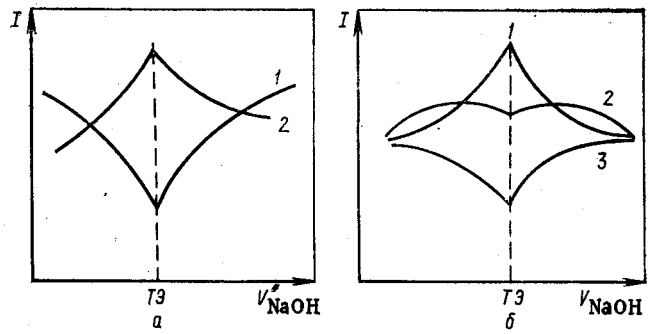


Рис. 2.6. Зависимость формы кривых высокочастотного титрования раствора HCl раствором NaOH от концентрации (*а*) и частоты тока (*б*):
а. *1* — c_{HCl}=0,02 *М*, c_{NaOH}=0,2 *М*; *2* — c_{HCl}=0,002 *М*, c_{NaOH}=0,02 *М*; *б*. *1* — 5 мГц; *2* — 10 мГц; *3* — 20 мГц

модействия, осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления. Кривая титрования в зависимости от частоты налагаемого электрического поля и концентрации раствора может быть различной формы (рис. 2.6).

Форма кривой высокочастотного титрования зависит от многих факторов, характер влияния которых следует предварительно выяснить, варьируя частоту переменного тока, концентрацию анализируемого раствора и титранта, тип ячейки. Точка эквивалентности на кривой титрования должна находиться на изломе кривой, который находится на пересечении прямолинейных участков.

Метод высокочастотного титрования, так же как метод низкочастотной кондуктометрии неизбирателен, позволяет проводить определения, нижний предел которых 10^{-3} *М* с погрешностью 2%. Основное достоинство метода — возможность анализировать агрессивные растворы, пасты, эмульсии. Поскольку метод бесконтактный, при титровании исключены поляризация электродов, не контактирующих с анализируемым раствором, их химическое взаимодействие с компонентами раствора.

Высокочастотное титрование проводят в электролитических ячейках, в которых исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость. Поэтому электроды могут быть изготовлены из любого металла.

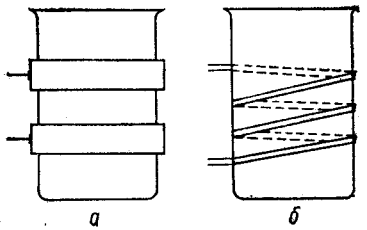


Рис. 2.7. Емкостная (*а*) и индуктивная (*б*) ячейки для высокочастотного титрования

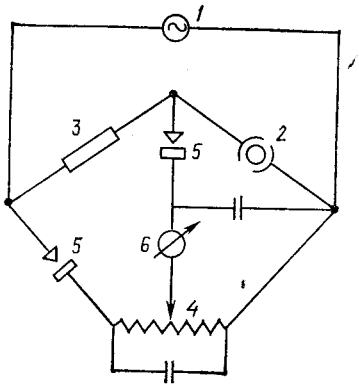


Рис. 2.8. Схема установки для высокочастотного титрования:
1 — генератор высокой частоты; *2* — ячейка; *3* — постоянное сопротивление; *4* — измерительный мост; *5* — выпрямительные диоды; *6* — микроамперметр

Бесконтактные электролитические ячейки, используемые для высокочастотного титрования, могут быть двух типов (рис. 2.7). Емкостная *С*-ячейка, в которой кольцевые, прямоугольные или круглые электроды контактируют со стенками стеклянного сосуда, заполненного анализируемым раствором. Электроды и слой электролита, расположенный симметрично электродам, составляют обкладки конденсатора, стенки стакана служат диэлектриком. В индуктивной *L*-ячейке сосуд из диэлектрика, заполненный электролитом, помещен в магнитное поле катушки индуктивности. В проводящем анализируемом растворе, не обладающем магнетизмом, будут наводиться токи.

В зависимости от типа ячейки реактивная составляющая электропроводности при работе в высокочастотном режиме является функцией емкости *С* или индуктивности *L*:

$$\lambda^{C}_{\text{реакт}} = \omega C; \qquad \lambda^{L}_{\text{реакт}} = (1/\omega)\, L. \tag{2.6}$$

Емкостные ячейки применяют для анализа растворов с низкой электропроводностью, индуктивные — с высокой. В высокочастотных измерениях используют схемы, включающие в качестве источника тока высокочастотные ламповые генераторы (частота тока 0,1—40 МГц в зависимости от типа схемы). Измеряемым сигналом может служить электропроводность (или сопротивление) всей цепи, либо связанный с ними параметр, например электрический ток. В качестве регистрирующего устройства используют микроамперметры или калиброванные конденсаторы. Схема установки для высокочастотного титрования изображена на рис. 2.8.

В лабораторной практике хорошо себя зарекомендовали высокочастотные титраторы марки ТВ-6Л с емкостной ячейкой и венгерские осциллотитраторы системы «Пунгор» марки ОК-301.

Работа 1. Определение хлороводородной кислоты и фенола

Содержание хлороводородной кислоты определяют титрованием раствором NaOH. Кривая высокочастотного титрования имеет резкий излом, соответствующий положению точки эквивалентности. Оттитровать фенол в анализируемом растворе нельзя, поскольку он является слабой кислотой ($pK_a = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$) и присутствие HCl подавляет его диссоциацию. Содержание фе-

нола определяют методом обратного титрования: к анализируемому раствору добавляют NaOH, затем избыток последнего титруют раствором HCl. При этом последовательно протекают реакции:

$$NaOH + HCl \rightleftarrows NaCl + H_2O,$$
$$C_6H_5ONa + HCl \rightleftarrows NaCl + C_6H_5OH.$$

Кривая титрования имеет два четких излома, первый из которых соответствует связыванию избытка NaOH, второй — оттитровыванию фенолята.

Приборы и реактивы
Высокочастотный титратор.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Пипетки вместимостью 5 и 1 мл, снабженные резиновыми грушами.
Бюретки вместимостью 10 мл.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Раствор NaOH, 0,1 и 1,0 *М*. *Раствор* HCl, 0,1 *М*.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В ячейку (стакан) для титрования пипеткой вносят 5 мл приготовленного раствора, приливают дистиллированной воды столько, чтобы уровень раствора был на 3—5 мм выше верхнего электрода, и при непрерывном перемешивании титруют раствором NaOH, приливая его порциями по 0,2 мл. Регистрируют показания прибора в ходе титрования. Строят кривую титрования в координатах показания прибора—V_{NaOH}. По излому на кривой определяют положение точки эквивалентности и, пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание HCl.

В ячейку (стакан) для титрования из мерной колбы пипеткой переносят 5 мл анализируемого раствора, приливают 1 мл 1 *М* раствора NaOH дистиллированную воду на 3—5 мм выше верхнего электрода и при непрерывном перемешивании титруют раствором HCl, регистрируя показания прибора после прибавления 0,2 мл титранта. По результатам титрования строят кривую и рассчитывают содержание фенола.

Работа 2. Определение ионов Fe^{3+}

Ионы Fe^{3+} образуют устойчивые комплексные соединения с ЭДТА (Na_2H_2Y) при pH=2—3 ($\lg \beta_{FeY^-} = 14{,}33$) и могут быть определены методом высокочастотного титрования. При этом происходят следующие реакции:

$$Fe^{3+} + H_3Y^- \rightleftarrows FeY^- + 3H^+,$$
$$H^+ + H_3Y^- \rightleftarrows H_4Y\ (pK_{a_1} = 1{,}0 \cdot 10^{-2}).$$

На кривой титрования наблюдается два излома — первый соответствует количественному связыванию ионов Fe^{3+} комплексоном, второй — указывает на завершение кислотно-основного взаимодействия.

Приборы и реактивы
Высокочастотный титратор.
Магнитная мешалка.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Пипетка вместимостью 5 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Раствор ЭДТА, 0,1 *М*.
Раствор H_2SO_4, 1 *М*.

Выполнение работы. К анализируемому раствору в мерной колбе прибавляют 20 мл 1 *М* раствора H_2SO_4, до метки доливают дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В стакан для титрования отбирают пипеткой 5 мл приготовленного раствора, доливают дистиллированную воду на 3—5 мм выше верхнего электрода и при перемешивании титруют раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,1 мл и регистрируя показания прибора. Строят кривую титрования. По первому излому на кривой определяют объем ЭДТА, затраченный на титрование ионов Fe^{3+}. Пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание железа.

2.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущих сил (э.д.с.) обратимых гальванических элементов, используют для определения содержания веществ в растворе и измерения различных физико-химических величин. В потенциометрии обычно применяют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостной контакт (цепь с переносом).

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе, называется индикаторным.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов*.

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными.

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными или ионообменными, их называют также ионселективными.

* В данной главе рассматриваются электроды, наиболее часто используемые в потенциометрическом методе анализа.

Ионселективные электроды делятся на группы: 1) стеклянные электроды; 2) твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной; 3) жидкостные электроды (на основе ионных ассоциатов, хелатов металлов или нейтральных лигандов); 4) газовые электроды; 5) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ.

В основе потенциометрического анализа лежит уравнение Нернста:

$$E = \text{const} + (0{,}059/n) \lg a, \qquad (2.7)$$

где n — заряд потенциалопределяющего иона или число электронов, участвующих в реакции; a — активность потенциалопределяющих ионов (для электронообменных электродов отношение активностей окисленной и восстановленной форм).

Ионселективным электродам свойственна определенная избирательность и уравнение 2.7 в этом случае имеет вид (уравнение Никольского):

$$E = \text{const} \pm (0{,}059/n) \lg \left(a + K_{\text{М,Х}}\, a_{\text{Х}}^{n/Z_{\text{Х}}}\right), \qquad (2.8)$$

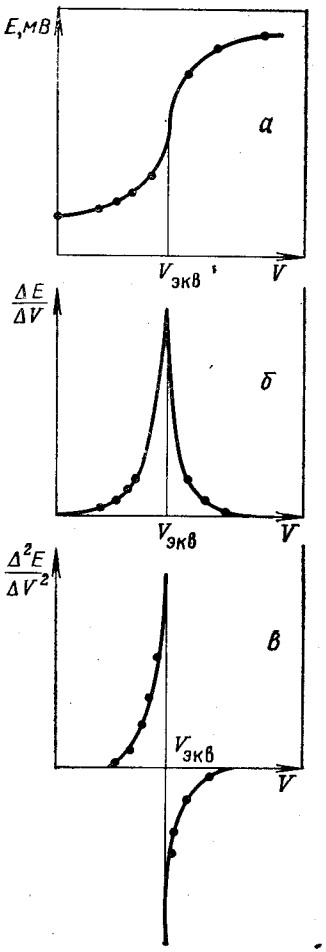
где a — активность определяемого иона; $a_{\text{Х}}$ — активность мешающего иона; $Z_{\text{Х}}$ — заряд мешающего иона; $K_{\text{М, Х}}$ — коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону М на фоне мешающего иона Х.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (прямая потенциометрия — ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании; по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (потенциометрическое титрование). При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: реакции кислотно-основного взаимодействия, реакции окисления — восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода. В ходе титрования измеряют и записывают э.д.с. ячейки после добавления каждой порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования — графика зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 2.9, *а*).

Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$ (рис. 2.9, *б*). Кри-

Рис. 2.9. Кривые потенциометрического титрования



вая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в конечной точке.

Объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему $\Delta^2 E/\Delta V^2$ равна нулю (рис. 2.9, *в*).

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

Главное преимущество потенциометрического метода, по сравнению с другими методами анализа — быстрота и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало́, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить измерения в пробах объемом до десятых долей миллилитра. Потенциометрический метод дает возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, и при этом исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относят к группе неразрушающих способов контроля и анализируемый раствор может быть использован для дальнейших исследований. Погрешность определения при прямом потенциометрическом измерении составляет 2—10%, при проведении потенциометрического титрования 0,5—1%. Интервал определения содержания компонентов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от 0 до 14 pH для стеклянных электродов, и от 10^5 до 10^{-5} (10^{-7}) M определяемого иона для других типов ионселективных электродов.

Одним из достоинств метода потенциометрического титрования является возможность полной или частичной его автома-

тизации. Автоматизировать можно подачу титранта, запись кривой титрования, отключение подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности.

Автоматическое титрование. В настоящее время имеются различные автоматические титраторы. Эти приборы часто не дают более точных результатов, чем при проведении потенциометрического титрования обычным способом, но они сокращают продолжительность анализа и их удобно использовать при большом числе серийных анализов.

Применяют автоматические титраторы двух типов. Приборы первого типа автоматически записывают кривую титрования в координатах потенциал — объем реагента ($\Delta E/\Delta V$, $\Delta^2 E/\Delta V^2$). В этом случае конечную точку титрования находят по кривой. В приборах второго типа титрование автоматически прекращается как только потенциал системы электродов достигнет заданного значения, соответствующего точке эквивалентности. Это значение потенциала обычно устанавливают путем предварительного титрования в неавтоматическом режиме.

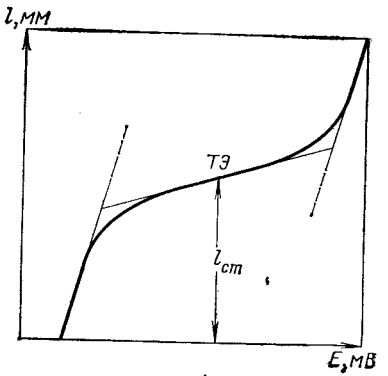
Полуавтоматическое титрование. Метод полуавтоматического потенциометрического титрования отличается от обычного потенциометрического тем, что титрант поступает непрерывно с постоянной скоростью, и поэтому нет необходимости измерять объем титранта, добавляемый в исследуемый раствор. Эту величину заменяет длина диаграммной ленты от начала титрования до точки эквивалентности, поскольку кривая титрования записывается с помощью самописца.

При полуавтоматическом потенциометрическом титровании конечную точку титрования определяют на основе зависимости длины диаграммной ленты от потенциала E при постоянной скорости подачи титранта в исследуемый раствор и движения диаграммной ленты.

Основным достоинством метода полуавтоматического потенциометрического титрования является исключение стандартизации титранта, т. к. используют метод сравнения со стандартным веществом. Предварительно в отработанном режиме (скорость подачи титранта и скорость перемещения диаграммной ленты) титруют раствор стандартного вещества. Кривая титрования приведена на рис. 2.10. Зная точную навеску вещества, принятого за стандарт (g. г), и, измерив длину диаграммной ленты на кривой титрования стандарта ($l_{ст}$, мм), по формуле $T_{мм}=g/l_{ст}$ рассчитывают «титр миллиметра» ($T_{мм}$) — условную величину, характеризующую массу стандартного вещества, приходящегося на 1 мм диаграммной ленты при титровании.

Индикаторные электроды. В потенциометрическом методе анализа используют обратимые электроды. Токи обмена для обратимых электродов достигают нескольких десятков и сотен мА/см². Потенциал у таких электродов зависит от активности компонентов электродных реакций в соответствии с термодинамическими уравнениями. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, характеризующееся равенством скоростей прямых и обратных реакций.

Рис. 2.10. Кривая полуавтоматического потенциометрического титрования



В необратимых окислительно-восстановительных системах потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно, он неустойчив, поэтому в этом случае применяют потенциометрическое титрование с поляризованными электродами (потенциометрическое титрование под током). При этом для индикации конечной точки титрования используют изменение потенциала электрода, поляризованного малым током (10^{-6} А).

Электронообменные электроды. В окислительно-восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов часто применяют инертные металлы, например, платину, золото. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.

Металлические индикаторные электроды изготавливают из плоской металлической пластинки, скрученной проволоки или металлизированного стекла. Обычно при погружении в раствор такого электрода быстро устанавливается равновесие. Очень важно перед работой тщательно очистить поверхность металла; хорошим методом очистки является быстрое погружение электрода в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой. Отечественная промышленность выпускает тонкослойный платиновый электрод ЭТПЛ-01М.

Ионселективные электроды. Среди ионселективных электродов наибольшее распространение получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения pH.

Стеклянный электрод — это несколько условное название несложной системы, включающей небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из специального электродного стекла, обладающего заметной электропроводностью. Внутрь сосуда заливают стандартный раствор, такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 *М* раствор хлороводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия или калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлорсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод.

Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлорсеребряным электродом сравнения. Применяемую при этом электрохимическую цепь можно записать следующим образом.

$$\underbrace{Ag,\ AgCl\ |\ HCl\ (0,1M)\ \|\ стекло}_{\text{Стеклянный электрод}}\ \|\ \text{Исследуемый раствор}\ \|\ \underbrace{KCl\ (\text{нас.})\ |\ AgCl,\ Ag}_{\text{Хлорсеребряный электрод}}$$

Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих фаз приобретают противоположные заряды, между стеклом и раствором возникает разность потенциалов, значение которой зависит от pH раствора. Подробно теоретические основы работы стеклянных и других ионселективных электродов описаны в соответствующих монографиях.

Выпускаемые серийно в нашей стране стеклянные электроды для измерения pH (ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-41Г-04, ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-43-07) пригодны для работы в интервале pH от 0 до 14.

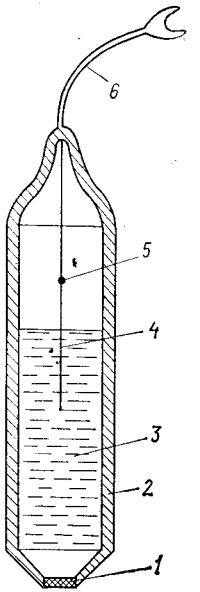
Помимо стеклянных электродов, предназначенных для измерения pH, выпускаются также стеклянные электроды для измерения активности щелочных металлов. Отечественная промышленность выпускает стеклянные электроды для измерения активности ионов Na^+ (ЭСNA-51-07) в интервале от 10° до 10^{-4} *М*, K^+ (ЭСЛ-91-07) в интервале от 10° до $10^{-3,5}$ *М*.

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 *М* растворе хлороводородной кислоты.

Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Твердые электроды. В лабораторной практике широко применяют электроды с гомогенными мембранами, изображенные на рис. 2.11, чувствительные к ионам F^-, Cl^- и Cu^{2+}. В электродных системах с твердыми мембранами в качестве чувствительного элемента используют соединения, обладающие ионной, электронной или смешанной электронно-ионной проводимостью при комнатной температуре. Обычно в таких соединениях (LaF_3, $AgCl—Ag_2S$, $Cu_{2-x}S$), число которых крайне невелико, в процессе переноса заряда участвуют только один из ионов кристаллической решетки, имеющий, как правило, наименьший ионный радиус и наименьший заряд. В этом случае униполярная проводимость обеспечивает высокую избирательность электрода. Перенос заряда в таких соединениях происходит за счет дефектов

Рис. 2.11. Ионселективный электрод с твердой мембраной: *1* — мембрана; *2* — корпус электрода; *3* — внутренний раствор (0,1 *М* растворы определяемого иона и хлорида калия); *4* — внутренний Ag/AgCl полуэлемент; *5* — место припоя; *6* — экранированный провод



кристаллической решетки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами.

Порядок работы с ионселективными твердыми электродами аналогичен порядку работы со стеклянными электродами. Категорически запрещается трогать поверхность электродов острыми предметами, это выводит из строя мембрану. Появившиеся на поверхности твердых электродов царапины удаляют тонкой наждачной бумагой, после чего поверхность мембраны полируют полиритом или пастой ГОИ.

На практике используют также твердые гетерогенные электроды, чувствительный элемент которых состоит из активного компонента (те же соединения, что и в гомогенных электродах) и инертного связующего материала (полиэтилен, эпоксидная смола).

Жидкостные электроды. В жидкостных ионселективных электродах возникновение потенциала на границе раздела фаз обусловлено ионным обменом, связанным с различием констант распределения иона между жидкой и органической фазами. Ионная селективность достигается за счет различия в константах распределения, устойчивости комплексов и различной подвижности определяемого и мешающего ионов в фазе мембраны. В качестве электродноактивного соединения в жидкостных ионселективных электродах могут быть использованы хелаты металлов, ионные ассоциаты органических и металлосодержащих катионов и анионов, комплексы с нейтральными переносчиками. Большое распространение получили пленочные пластифицированные электроды, выпускаемые промышленностью и имеющие соответствующую маркировку, например, ЭМ—ClO_4^- 01, ЭМ—NO_3^-—01. Чувствительный элемент таких электродов состоит из электродноактивного компонента, поливинилхлорида и растворителя (пластификатора). В лабораторной практике используют анионселективные электроды, для которых электродноактивным соединением являются соли четвертичных аммониевых оснований.

Конструкция пластифицированных электродов аналогична конструкции твердых мембранных электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пластифицированная мембрана, а внутрь электрода залит раствор сравнения. В качестве токоотвода используют хлорсеребряный полуэлемент. Внутренний раствор представляет собой 0,1 *М* раствор

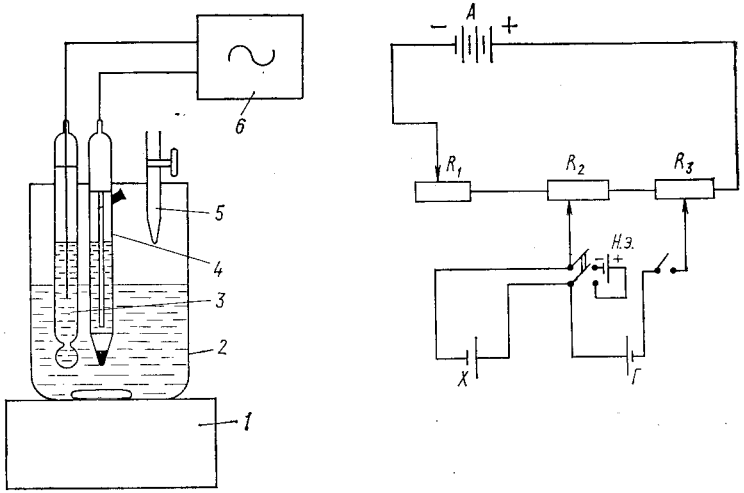


Рис. 2.12. Установка для потенциометрического титрования:
1 — магнитная мешалка; *2* — ячейка для анализируемого раствора; *3* — индикаторный электрод; *4* — бюретка; *5* — насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения; *6* — pH-метр

Рис. 2.13. Схема типового потенциометра:
А — аккумулятор; R_1, R_2, R_3 — набор сопротивлений; Н. э. — нормальный элемент; Х — испытуемый гальванический элемент; Г — гальванометр

хлорида калия и 0,1 *М* раствор соли измеряемого иона (для нитрат-селективного электрода, например, нитрат калия). Перед работой пленочные пластифицированные электроды вымачивают в течение суток в анализируемом растворе. Испарение пластификатора с поверхности электрода приводит его к выходу из строя. Поверхностные загрязнения с отвержденных пластифицированных электродов можно удалить фильтровальной бумагой. При наличии в растворе гидрофобных соединений пластифицированный электрод можно погружать в анализируемый раствор только на очень короткое время.

Электроды сравнения. При измерении э. д. с. обратимых гальванических элементов необходим полуэлемент, потенциал которого был бы известен, постоянен и не зависел бы от состава изучаемого раствора. Электрод, удовлетворяющий этим требованиям, называют электродом сравнения. Электрод сравнения должен быть прост в изготовлении и сохранять практически постоянный и воспроизводимый потенциал при прохождении небольших токов. Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. Наиболее распространен хлорсеребряный электрод сравнения (Ag, AgCl/KCl), который изготавливают путем электролитического нанесения хлорида серебра на серебряную проволочку. Электрод погружают в раствор хлорида калия, который находится в сосудах, связанных солевым мостиком с анализируемым раствором. Так как в концентрированных хлоридных растворах хлорид серебра растворяется с образованием хлорсеребряных комплексов, растворы хлорида калия перед погружением в них электродов обычно насыщают хлоридом серебра. При работе с хлорсеребряным электродом необходимо следить за тем, чтобы внутренний сосуд был заполнен насыщенным раствором KCl.

Хлорсеребряные электроды выпускает отечественная промышленность (ЭВЛ-1М3, ЭВЛ-1М1).

Кроме хлорсеребряного электрода в качестве электродов сравнения применяют каломельный и таламидный электроды.

Схема установки для потенциометрических измерений с индикаторным электродом и электродом сравнения приведена на рис. 2.12.

Измерение потенциала. Измерительное устройство, применяемое для измерения потенциала — потенциометр, показан на рис. 2.13. Такие приборы заводского типа называют pH-метрами, поскольку они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих pH-чувствительный стеклянный электрод с высоким сопротивлением. Шкала этих приборов калибруется как в милливольтах, так и в единицах pH. Такие приборы удобны при измерении потенциалов ячеек с низким и высоким сопротивлением.

При проведении лабораторных работ можно рекомендовать pH-метры pH-121, ЭВ-74 — иономер и другие приборы отечественного производства, а также pH-метры импортные, например, OP-208, Radiometr и др. Кроме того, созданы вольтметры для работы с такими малыми токами (10^{-12}—10^{-14} А), что потенциал ячейки, измеренный этим прибором, не изменяется. Выпускаются вольтметры прямого отсчета, снабженные электронными усилителями для получения сигнала, который можно регистрировать с помощью цифрового счетчика (отечественные милливольтметры Щ-1413, Щ-4313, И-120) либо с помощью измерительного устройства, шкала которого отградуирована в единицах pH и в милливольтах. Эти приборы пригодны при работе с ячейками, обладающими и низким и высоким сопротивлением, и также называются pH-метрами. pH-Метры типа потенциометров дают более высокую точность и проще в эксплуатации, чем большинство приборов прямого отсчета.

pH-Метры часто используют в комплекте с автоматическими титраторами, включающими систему бюреток с электромагнитными клапанами для контроля потока реагента или шприц, плунжер которого приводится в рабочее состояние электродвигателем, соединенным с микрометром. Во избежание перетитровывания в обоих случаях скорость титрования должна быть мала. Можно применять приспособление, уменьшающее скорость добавления титранта по мере приближения к точке эквивалент-

ности. Хорошо зарекомендовали себя в работе автоматические титраторы отечественного производства БАТ-15.

Для прямых потенциометрических измерений, применяя стеклянный электрод, нет необходимости калибровать прибор, так как он уже откалиброван в единицах pH. При использовании иономера можно также проводить измерения в шкале pИон (pX).

При работе с ионселективными электродами необходимо учитывать следующее.

1. Измерение абсолютных значений э. д. с. с более высокой точностью, чем 0,01 единицы pИон невозможно.

2. При проведении тщательных измерений с ионселективными электродами их необходимо достаточно часто калибровать. Неправильно приготовленные растворы для калибровки электродов могут привести к значительной ошибке при проведении прямых потенциометрических измерений.

3. Равновесие между поверхностью мембраны и раствором в отсутствие буфера или в разбавленных растворах устанавливается медленно. Поэтому для измерения необходимо длительное время, в противном случае результаты будут ошибочными.

4. При работе со стеклянными электродами при $pH<0$ значение pH несколько выше истинного.

5. Обычный стеклянный электрод становится до некоторой степени чувствителен к ионам щелочных металлов при $pH>9$.

6. Перед измерением целесообразно электроды промыть дистиллированной водой.

Работа 1. Определение нитрата в техническом образце

Как правило, определение нитрата в технических объектах является сложной аналитической задачей, на выполнение которой затрачивается большое количество времени. Применение ионселективных пластифицированных электродов, чувствительным элементом которых является мембрана, содержащая нитратную соль четвертичного аммониевого основания, позволяет быстро решить поставленную задачу.

Приборы и реактивы
pH-Метр pH-121 или *иономер ЭВ-74.*
Нитратселективный пластифицированный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Магнитная мешалка.
Мерные колбы вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Нитрат калия, осч или хч.
Сульфат калия, 1 *М* раствор.
Технические образцы селитры с содержанием нитрата до 60%.

Выполнение работы. По точной навеске методом разбавления готовят серию стандартных растворов нитрата калия (10^{-1}—10^{-5} *М*). Так как нитратселективный электрод реагирует

на изменение активности ионов нитрата, а не концентрации, то более правильно готовить растворы с постоянной ионной силой, создаваемой 1 *М* раствором сульфата калия. В этом случае стандартные растворы KNO_3 готовят на фоне 1 *М* раствора K_2SO_4. Исследуемый раствор также готовят на фоне сульфата калия. Погружают электроды в анализируемый раствор и регистрируют зависимость э. д. с. элемента, составленного из нитратселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации нитрата калия *с*. Строят калибровочный график зависимости $E=f(-\lg c)$. Перед началом измерений необходимо несколько раз тщательно промыть электроды дистиллированной водой. При использовании стандартных растворов измерения необходимо проводить, переходя от разбавленных к концентрированным растворам.

Навеску технического образца, в котором необходимо определить содержание нитрата (≈0,1000 г), взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют э. д. с. элемента в исследуемом растворе.

Используя калибровочный график, определяют содержание нитрата в анализируемом растворе. Содержание нитрата x (в %) в техническом образце рассчитывают по формуле:

$$x = cVM_{NO_3^-} \cdot 100/1000g,$$

где c — концентрация NO_3^-, определяемая из графика, моль/л; V — вместимость мерной колбы; М — молекулярная масса нитрата; g — навеска технического образца, г.

Описанная методика может быть использована для определения содержания фторидов и хлоридов с помощью фторид- и хлоридселективных электродов соответственно. Для создания постоянной ионной силы целесообразно использовать ацетатный буферный раствор (при определении фторид-ионов) или 1 *М* раствор нитрата калия (при определении хлорид-ионов).

Работа 2. Определение фторид-ионов методом добавок

При малом содержании фторид-ионов (в сточных водах или в водопроводной воде), т. е. содержание фторида близко к пределу обнаружения, целесообразнее использовать метод добавок.

Приборы и реактивы
pH-Метр pH-121 или *иономер ЭВ-74.*
Фторидселективный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Магнитная мешалка.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Пипетки вместимостью 5 и 1 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Фторид натрия, осч или хч.
Проба сточной воды с содержанием фторид-ионов от 10^{-3} до 10^{-5} *М*.

Выполнение работы. По точной навеске готовят 0,1 *М* раствор фторида натрия и из него методом последовательного раз-

бавления готовят серию стандартных растворов в интервале концентраций $10^{-1} \div 10^{-5}$ *М*. Регистрируют зависимость э. д. с. элемента, составленного из фторидселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации фторид-ионов и строят калибровочный график зависимости $E = f(-\lg c)$. Измерения проводят от разбавленных растворов к концентрированным. Определяют угловой коэффициент э. д. с. полученной кривой (α — коэффициент Нернста).

В стакан для измерений помещают 30 мл исследуемой сточной воды, измеряют значение э. д. с. (E_1). К анализируемому раствору добавляют 3 мл стандартного раствора фторида натрия с концентрацией 10^{-2} *М* и вновь измеряют значение э. д. с. фторид-селективного электрода (E_2).

Содержание фторид-ионов в сточной воде определяют по формуле:

$$\Delta c/c = 10^{-\Delta E/\alpha} - 1,$$

где c — концентрация определяемого иона до введения добавки; Δc — изменение концентрации определяемого иона после введения добавки; α — угловой коэффициент э. д. с; $\Delta E = E_1 - E_2$.

Работа 3. Определение коэффициента селективности ионселективного электрода

Одной из важнейших характеристик ионселективного электрода является коэффициент селективности $K_{м,х}$, показывающий, на какое значение надо умножить активность мешающих ионов, чтобы получить на индикаторном электроде такое же изменение потенциала, как и для определяемых ионов при равной активности мешающих и определяемых ионов. Другими словами коэффициент селективности показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов. Чем меньше коэффициент селективности, тем с большей избирательностью по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов работает данный электрод.

Для изучения селективности электрода используют метод, рекомендованный комиссией IUPAC. Согласно рекомендуемому методу готовят серию стандартных растворов определяемого иона на фоне постоянной концентрации мешающего иона. Для ионселективных электродов различных типов изучают влияние мешающих ионов, указанных преподавателем.

Приборы и реактивы — см. работу 1.

Выполнение работы. По точной навеске готовят 0,1 *М* раствор соли определяемого иона на фоне определенной концентрации мешающего иона ($\approx$ 0,1 *М*). Из приготовленного раствора методом последовательного разбавления готовят стандартные растворы $0{,}1 \div 10^{-6}$ *М*. Разбавление в каждом случае проводят раствором с определенной концентрацией (0,1 *М*) мешающего

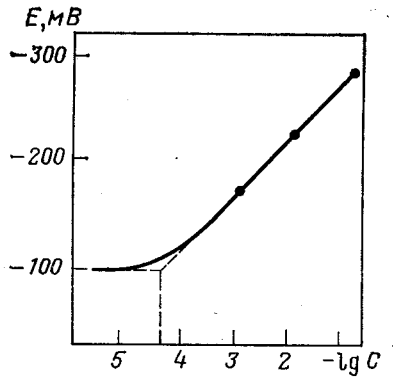


Рис. 2.14. Калибровочный график для нитратселективного электрода

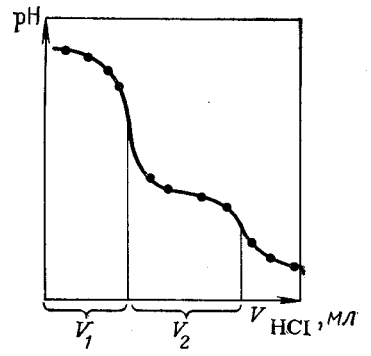


Рис. 2.15. Кривая потенциометрического титрования при определении компонентов щелочности

иона. Регистрируют зависимость э. д. с. элемента, составленного из ионселективного электрода и электрода сравнения, от концентрации определяемого иона и строят калибровочный график зависимости $E = f(-\lg c)$.

Коэффициент селективности ионселективного электрода по отношению к данному мешающему иону рассчитывают как отношение минимальной концентрации основного иона, при которой э. д. с. не зависит от концентрации мешающего иона, к концентрации мешающего иона.

Пример. Для расчета коэффициента селективности нитратселективного электрода по отношению к сульфат-ионам, готовят серию стандартных растворов нитрата калия на фоне 0,1 *М* раствора K_2SO_4. Измеряют э. д. с. элемента, составленного из нитратселективного электрода и электрода сравнения в каждом растворе. Строят калибровочный график (рис. 2.14). Коэффициент селективности рассчитывают по формуле

$$K_{NO_3^-,\,SO_4^{2-}} = c_{NO_3^-}/c_{SO_4^{2-}}.$$

Для приведенного примера

$$K_{NO_3^-,\,SO_4^{2-}} = 6 \cdot 10^{-5}/10^{-1} = 6 \cdot 10^{-4}.$$

Работа 4. Определение pH и щелочности природной воды

Потенциометрическому измерению pH воды не мешают окраска, мутность, взвеси, присутствие свободного хлора, окислителей или восстановителей или же повышенное содержание солей в пробе.

Под общей щелочностью воды понимают сумму содержащихся в ней анионов HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-.

Основным компонентом щелочности природных вод при pH $<$ $<$8,3 являются анионы HCO_3^-, при pH $>$ 8,3 компонентами об-

щей щелочности могут быть, в зависимости от pH, анионы HCO_3^-, CO_3^{2-}, OH^-. Наличие всех трех компонентов одновременно невозможно, поскольку протекает реакция кислотно-основного взаимодействия

$$HCO_3^- + OH^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{2-}.$$

Значение pH=8,3, найденное из уравнения:

$$pH = 1/2\,(pK_{H_2CO_3} + pK_{HCO_3^-}) = 1/2\,(6,4 + 10,3) = 8,35,$$

является минимальным граничным для содержания свободных гидроксильных ионов. Минимальное граничное значение pH для содержания ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (и тем более ионов OH^-) обусловлено концентрацией H_2CO_3 и определяется уравнением:

$$pH = 1/2\,(pK_{H_2CO_3} - \lg c_{H_2CO_3}).$$

Для 10^{-2} *M* растворов, например pH=1/2(6,4+2)=4,2.

Метод определения общей щелочности воды и ее компонентов основан на потенциометрическом титровании 0,1 *M* стандартным раствором HCl с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с регистрацией всех возможных скачков pH. При этом могут происходить следующие реакции:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O; \qquad CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-;$$
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3.$$

В зависимости от компонентов щелочности возможны следующие варианты титрования (рис. 2.15).

1. На кривой титрования 1 скачок:

а) начальное значение pH>8,3 — компонентами щелочности являются ионы OH^-;

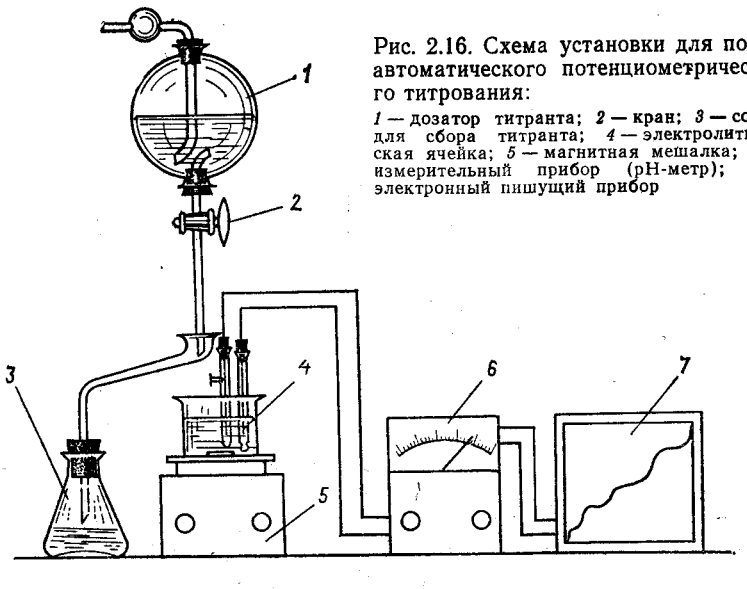


Рис. 2.16. Схема установки для полуавтоматического потенциометрического титрования:

1 — дозатор титранта; *2* — кран; *3* — сосуд для сбора титранта; *4* — электролитическая ячейка; *5* — магнитная мешалка; *6* — измерительный прибор (pH-метр); *7* — электронный пишущий прибор

б) начальное значение pH<8,3 — компонентами щелочности являются ионы HCO_3^-.

2. На кривой титрования 2 скачка:

а) $V_1 = V_2$ — компонентами щелочности являются ионы CO_3^{2-}, титруемые ступенчато. Для расчета карбонатной щелочности используют объем

$$V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2,$$

б) $V_1 > V_2$ — компонентами щелочности являются OH^- и CO_3^{2-}.

Первый скачок соответствует реакциям:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$$
$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^- \quad (V_1),$$

второй скачок:

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \quad (V_2).$$

Для расчета карбонатной щелочности, используют объем $2V_2$, щелочности, обусловленной содержанием ионов OH^- — объем $(V_1 - V_2)$.

в) $V_1 < V_2$ — компонентами щелочности являются ионы HCO_3^- и CO_3^{2-}.

Первый скачок соответствует реакции:

$$CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow {}^*HCO_3^- \quad (V_1),$$

второй скачок:

$${}^*HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \quad (V_2).$$

Для расчета щелочности, обусловленной присутствием карбонатов, используют объем $2V_1$, гидрокарбонатной — $(V_2 - V_1)$. Общую щелочность воды рассчитывают с учетом $(V_1 + V_2)$.

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.
Стеклянный индикаторный электрод.
Насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Стандартный раствор HCl, 0,1 *M.*

Выполнение работы. Пробу воды для определения pH помещают в ячейку для потенциометрического титрования и тщательно перемешивают с помощью магнитной мешалки. Перед началом измерения электроды промывают дистиллированной водой из промывалки, затем анализируемой водой и погружают в анализируемую пробу. Одновременно с электродами в пробу погружают термометр для определения температуры во время измерения. Измерения проводят по шкале pH и повторяют до получения трех сходящихся результатов (различающихся не более, чем на 0,1 pH). По результатам определения рассчитывают

концентрацию водородных и гидроксильных ионов (в моль/л):

$$[H^+] = 10^{-pH},$$

$$[OH^-] = 10^{pH-pK_w}.$$

Пробу воды для определения щелочности помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,1 *М* стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения pH.

По достижении первого скачка pH титрование продолжают до получения второго скачка и затем до незначительного изменения pH. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов. По данным титрования строят кривые титрования в координатах pH—V и $\Delta pH/\Delta V$—V. По кривым находят точки эквивалентности и определяют объемы титранта, израсходованного на титрование по первому скачку pH(V_1) и по второму скачку pH(V_2).

Проанализировав кривые титрования, делают вывод о составе (качественном и количественном) компонентов щелочности анализируемой воды.

Щелочность воды A (в моль/л) рассчитывают по формуле:

$$A = V_{HCl}\, c_{HCl}/10.$$

Работа 5. Анализ смеси фосфорной кислоты с дигидрофосфатом натрия

Анализ смеси фосфорной кислоты с дигидрофосфатом натрия проводят титрованием стандартным раствором NaOH с индикаторным стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Метод основан на последовательной нейтрализации фосфорной кислоты по двум ступеням диссоциации (два скачка потенциала на кривой титрования), дигидрофосфат натрия нейтрализуется совместно с продуктом нейтрализации фосфорной кислоты по первой ступени (NaH_2PO_4*):

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4^* + H_2O \quad \text{(1 скачок)}$$

$$\left.\begin{aligned} NaH_2PO_4^* + NaOH &\longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \\ NaH_2PO_4 + NaOH &\longrightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \end{aligned}\right\} \text{(2 скачок)}$$

Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 4.

Стандартный раствор NaOH, 0,1 *М*.

Анализируемый раствор: смесь ~0,01 *М* растворов H_3PO_4 и NaH_2PO_4.

Выполнение работы. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 40 мл дистиллированной воды, погружают электроды, включают мешалку и титруют 0,1 *М* стандартным раствором NaOH.

Первое титрование является ориентировочным. Титрант добавляют равномерными порциями, обычно по 1 мл, дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения э. д. с. после каждого добавления титранта. Далее приступают к точному титрованию: титрант добавляют порциями по 0,5 мл до объема, на 1 мл меньшего, чем это соответствует объему титранта в точке эквивалентности при проведении ориентировочного титрования, после чего титрант продолжают добавлять по 0,1 мл. По достижении первого скачка потенциала титрование продолжают до получения второго скачка и затем до незначительного изменения э. д. с. По данным титрования строят дифференциальную кривую титрования $\Delta E/\Delta V = f(V)$. Максимумы на кривой соответствуют конечным точкам титрования (2 максимума).

Содержание фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия (в г) вычисляют по обычным формулам объемного анализа, при расчете содержания фосфорной кислоты используют объем 0,1 *М* раствора NaOH, израсходованного на титрование по первому скачку кривой, при расчете содержания дигидрофосфата — разность объемов между вторым и первым скачком.

Работа 6. Определение железа(II) в присутствии железа(III)

Определение железа(II) основано на хроматометрическом титровании стандартным 0,05 *М* раствором бихромата калия в сернокислой среде с индикаторным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом сравнения (определение может быть проведено также с применением двух металлических электродов — платинового и вольфрамового). При титровании протекает следующая реакция:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4,$$

$$Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+},$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.

Платиновый индикаторный электрод.

Насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Раствор H_2SO_4, 1 *М*.

Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,01 *М*.

Анализируемый раствор: смесь: ~10^{-2} растворов $FeSO_4$ и $FeCl_3$.

Выполнение работы. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают мерным ци-

линдром 10 мл 1 *М* раствора серной кислоты, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора, добавляют 30 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 *М* раствора серной кислоты, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют 0,01 *М* стандартным раствором бихромата калия. Первое титрование является ориентировочным, титрант добавляют порциями по 1 мл, дают установиться показаниям прибора и записывают э. д. с. после добавления каждой порции титранта. Далее приступают к точному титрованию: титрант добавляют порциями по 0,5 мл до объема на 1 мл меньшего, чем это соответствует объему титранта в точке эквивалентности при проведении ориентировочного титрования, после чего титрант продолжают добавлять по 0,1 мл. После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора. По достижении скачка потенциала титрование продолжают до тех пор, пока не убедятся в том, что далее изменение э. д. с. незначительно.

По данным титрования строят дифференциальную кривую титрования в координатах $\Delta E/\Delta V—V$. Максимум на кривой соответствует конечной точке титрования. По этой кривой определяют объем титранта в точке эквивалентности и рассчитывают содержание железа (II) в граммах.

Работа 7. Определение железа (III) в растворе

I. Метод основан на восстановлении ионов Fe^{3+} раствором $SnCl_2$ в среде HCl с последующим дифференцированным потенциометрическим титрованием смеси ионов Fe^{2+} и Sn^{2+} стандартным раствором бихромата калия:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2FeCl_2 + H_2[SnCl_6],$$
$$3SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 20HCl \longrightarrow 3H_2[SnCl_6] + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O,$$
$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O.$$

Исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ В и $E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15$ В, первый скачок соответствует окислению ионов Sn^{2+}, второй — ионов Fe^{2+}.

Приборы и реактивы
Установка для потенциометрического титрования.
Платиновый индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Стакан вместимостью 100 мл.
Раствор $SnCl_2$, 10%-ный раствор в 1 *М* растворе HCl.
Раствор HCl, 1 *М*.
Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,01 *М*.
Анализируемый раствор $FeCl_3 \approx 0{,}03$ *М*.

Выполнение работы. Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят пипеткой 10 мл анализируемого раствора, приливают 10 мл 1 *М* раствора HCl, прибавляют по каплям при перемешивании магнитной мешалкой 10%-ный раствор $SnCl_2$ в 1 *М* HCl до исчезновения желтой окраски ионов Fe^{3+} и затем избыток 5 капель, и доливают дистиллированную воду до метки (50 мл) (метка на стаканчике для титрования). Погружают электроды, дают установиться потенциалу системы и титруют анализируемый раствор 0,01 *М* стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$ до получения двух последовательных скачков титрования. Титрование повторяют не менее трех раз. По кривым титрования рассчитывают содержание ионов Fe^{3+} в граммах. Находят среднее значение из трех сходящихся результатов.

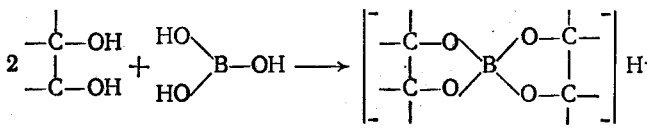
II. Содержание железа (III) можно определить также комплексометрическим титрованием раствором ЭДТА (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — Na_2H_2Y). Образующийся при титровании комплексонат железа характеризуется константой устойчивости $\beta_{FeY^-} = 10^{25,1}$.

Приборы и реактивы
Установка для потенциометрического титрования.
Платиновый индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Пипетка вместимостью 1 мл.
Раствор CH_3COOH, 50%-ный.
Стандартный раствор ЭДТА, 0,05 *М*.
Анализируемый раствор $FeCl_3$, $\approx 0{,}03$ *М*.

Выполнение работы. Раствор соли железа (III) в ячейке для титрования разбавляют 100 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл 50%-ного раствора CH_3COOH, погружают в раствор электроды и измеряют э. д. с. цепи. Прибавляют ЭДТА из бюретки порциями по 1 мл, измеряя э. д. с. цепи. По кривой $E—V$ определяют точку эквивалентности. Содержание железа рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

Работа 8. Определение хлороводородной и борной кислот в их смеси

Борную кислоту H_3BO_3, как известно, в водном растворе титровать нельзя, так как константа диссоциации ее мала ($pK_{a_1} = 9{,}24$). Однако в присутствии некоторых органических веществ (маннита, глицерина) кислотные свойства борной кислоты усиливаются за счет образования более сильной, например бороманнитовой кислоты



Сначала смесь титруют без добавления маннита, при этом титруется только сильная хлороводородная кислота. После этого

добавляют в раствор маннит или глицерин и титруют H_3BO_3 как одноосновную кислоту.

Приборы и реактивы
Установка для потенциометрического титрования.
Стеклянный индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Стаканы для титрования вместимостью 100 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Глицерин.
Стандартный раствор NaOH, 0,1 *М.*
Анализируемый раствор: смесь $\approx$0,1 *М* растворов HCl и H_3BO_3.

Выполнение работы. Анализируемый раствор смеси кислот в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют до метки дистиллированной водой. Переносят пипеткой 20 мл в стакан для титрования и, если необходимо, добавляют дистиллированную воду так, чтобы стеклянный электрод был погружен в раствор. Проводят ориентировочное титрование смеси раствором NaOH, прибавляя его из микробюретки порциями по 0,2 мл. Записывают показания pH-метра и объем NaOH. По отклонению стрелки на шкале pH-метра определяют первый скачок потенциала, отвечающий оттитровыванию хлороводородной кислоты. Затем прибавляют 10 мл глицерина и продолжают титрование до обнаружения второго скачка. После этого проводят более точное титрование, снова наливают в стакан 20 мл смеси кислот и повторяют все операции. В области скачков титрования раствор NaOH приливают порциями по 1—2 капли и включают соответствующие пределы измерений pH с помощью переключателя на измерительном приборе.

Строят две кривые: одну в координатах pH—V_{NaOH}, другую ΔpH/ΔV—V_{NaOH}. По этим кривым находят V_1 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование HCl и V_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование H_3BO_3. Рассчитывают содержание HCl и H_3BO_3 в пробе.

Работа 9. Определение ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси

Возможность комплексонометрического титрования ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} в их смеси основана на последовательном титровании ионов раствором ЭДТА. Ионы Ca^{2+} и Cu^{2+} с ЭДТА в среде аммиачного буферного раствора образуют хелаты различной устойчивости и могут быть оттитрованы последовательно. При титровании регистрируют два скачка, первый из которых соответствует содержанию ионов меди в растворе ($\lg \beta_{CuY^{2-}} = 18{,}8$), второй — ионов кальция ($\lg \beta_{CaY^{2-}} = 10{,}7$). В отсутствие ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе электрод дает отклик на ЭДТА за счет связывания ионов Cu^{2+} в приэлектродном слое медьселективного электрода.

Приборы и реактивы
Установка для потенциометрического титрования.
Медьселективный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Аммиачный буферный раствор: 1 *М* растворы NH_4OH и NH_4NO_3.
Стандартный раствор ЭДТА, 0,1 *М.*
Анализируемый раствор: смесь $\approx$0,1 *М* растворов $Ca(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$.

Выполнение работы. Анализируемый водный раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Переносят пипеткой 10 мл раствора в стакан, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, погружают ионселективный электрод и электрод сравнения и титруют раствором ЭДТА, регистрируя изменения потенциала индикаторного электрода.

По результатам титрования строят кривую титрования в координатах E—V и $\Delta E/\Delta V$—V. Содержание ионов Cu^{2+} и Ca^{2+} рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

Работа 10. Дифференцированное титрование смеси салициловой и бензойной кислот

Кислотно-основные реакции с потенциометрической индикацией точки эквивалентности часто используют при титровании в среде органических растворителей. При этом открываются дополнительные возможности анализа и исследования протолитов, титрование которых в водной среде невозможно. Значение K_a для салициловой и бензойной кислот равно соответственно $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ и поэтому в водных растворах не представляется возможным дифференцированно титровать эти кислоты. Применение амфипротного растворителя позволяет расширить диапазон значения pK_a.

Применение неводных растворителей ограничено сопротивлением используемого стеклянного электрода (возможно использование растворителей, диэлектрическая проницаемость которых $\geqslant$6).

Приборы и реактивы
Установка для потенциометрического титрования.
Стеклянный индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным спиртовым раствором KCl.
Бюретка вместимостью 20 мл.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Метилэтилкетон.
Тимоловый синий, 5%-ный раствор.
Стандартный спиртовой раствор KOH, 0,1 *М.*
Анализируемый раствор: смесь 0,1 *М* растворов салициловой и бензойной кислот.

Выполнение работы. В стакан для титрования вместимостью 100 мл наливают 30 мл метилэтилкетона, 2—3 капли индикатора

тимолового синего и точно нейтрализуют стандартным раствором КОН содержащиеся в растворе кислые примеси. Затем в стакан помещают навеску около 0,2 г анализируемой смеси кислот и титруют потенциометрическим методом стандартным спиртовым раствором КОН. Получают кривую титрования с двумя скачками, из которых первый соответствует оттитровыванию салициловой кислоты, а второй — оттитровыванию бензойной кислоты.

Содержание кислот в образце рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

Работа 11. Полуавтоматическое титрование кислот и отдельных компонентов их смеси

Дифференцированное определение кислот (или оснований) в их смеси основано на различии величин pK_a ($pK_в$). Дифференцированно могут быть оттитрованы смеси кислот, если для них $\Delta pK_a \geqslant 4$. Примером могут быть смеси азотной и пропионовой кислот ($pK_{CH_3CH_2COOH} = 4{,}70$), азотной и уксусной ($pK_{CH_3COOH} = 4{,}87$).

Приборы и реактивы

Установка для полуавтоматического потенциометрического титрования (рис. 2.16).
Стеклянный индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Секундомер.
Пипетка вместимостью 5 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Стандартный раствор CH_3COOH, 0,1 *М*.
Стандартный раствор NaOH, 0,1 *М*.
Анализируемый раствор: смесь ~0,1 *М* растворов кислот.

Выполнение работы. Перед началом титрования определяемого вещества установить «титр миллиметра» $T_{мм}$, оттитровав стандартное вещество не менее трех раз. Кривая титрования записывается на диаграммную ленту регистрирующего прибора (КСП-1). Диаграммная лента перемещается с постоянной скоростью, если при этом скорость подачи титранта также постоянна, то передвижение пера самописца соответствует изменению э. д. с. (или pH раствора) в ходе титрования.

Скорость передвижения ленты регистрирующего прибора и скорость подачи титранта в анализируемый раствор определяются эмпирически: чтобы обеспечить требуемую точность определения, длина диаграммной ленты, на которой записан полный процесс кислотно-основного взаимодействия, должна составлять не менее 50 мм. Нужная скорость подачи титранта устанавливается подбором соответствующего капилляра на отводной трубке дозатора титранта и регулируется стеклянным краном. Перед началом титрования устанавливают скорость подачи титранта, собирая его в специальный сборник. Стабильность скорости

проверяют с помощью секундомера, измеряя скорость капания (примерно 10 капель за 10 с), после чего начинают процесс титрования.

Одновременно с попаданием в исследуемый раствор первой капли титранта включают пишущее устройство. Далее процесс титрования протекает автоматически. Подачу титранта прекращают одновременно с отключением хода диаграммной ленты регистрирующего прибора после достижения скачка титрования и установления постоянного значения потенциала.

Для определения содержания кислот или оснований, находящихся в смеси, анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 5 мл раствора, помещают в стакан для титрования, приливают ~25 мл дистиллированной воды и титруют, как описано выше. По кривым титрования находят точки эквивалентности.

На рис. 2.17 представлена кривая титрования смеси двух одноосновных кислот разной силы.

Содержание определяемого вещества x (в г) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{T_{мм} l Э}{Э_{ст}},$$

где l — длина диаграммной ленты, мм; Э, $Э_{ст}$ — эквиваленты определяемого вещества и стандарта.

Работа 12. Потенциометрическое титрование смеси галогенид-ионов

Определение галогенидов в их смеси основано на реакции образования малорастворимых солей серебра AgCl ($ПР = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$) AgBr ($ПР = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$), AgI ($ПР = 8{,}1 \cdot 10^{-17}$). Потенциометрическое титрование проводят с сульфидсеребряным индикаторным и хлорсеребряным (сравнения) электродами. На кривой получают три скачка, каждый из которых соответствует последовательному образованию осадков: сначала наименее растворимого AgI, затем AgBr и AgCl. Операция титрования может быть автоматизирована с помощью БАТ-15.

Приборы и реактивы

Установка для потенциометрического титрования.
Сульфидсеребряный ионоселективный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Солевой мостик, заполненный насыщенным раствором KNO_3.
Стакан для титрования вместимостью 100 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Стандартный раствор $AgNO_3$, 0,1 *М*.
Анализируемый раствор: смесь растворов KCl, KBr и KI.

Выполнение работы. В стакан для титрования помещают раствор анализируемой смеси и опускают индикаторный сульфидсеребряный электрод. Ячейку соединяют электролитическим

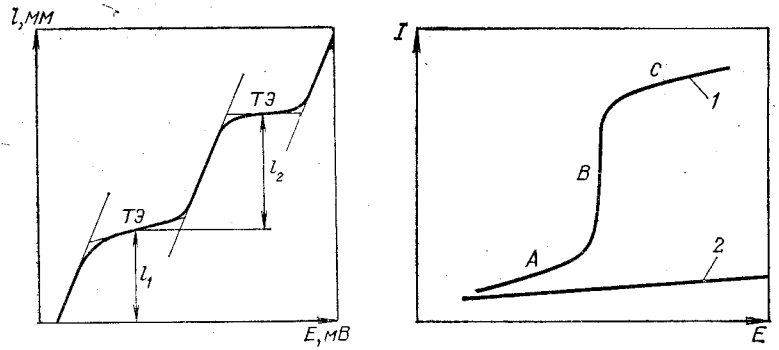


Рис. 2.17. Кривая полуавтоматического потенциометрического титрования смеси двух одноосновных кислот:

l_1 — отрезок диаграммной ленты, соответствующий оттитровыванию более сильной кислоты; l_2 — отрезок ленты, соответствующий оттитровыванию более слабой кислоты

Рис. 2.18. Вольтамперная кривая в присутствии (*1*) и в отсутствие (*2*) полярографически активного соединения

ключом (солевым мостиком) с хлорсеребряным электродом сравнения. Измеряют потенциал сульфидсеребряного электрода и приступают к титрованию раствором $AgNO_3$, прибавляя сначала по 1 мл, затем по 0,1 мл, приближаясь к точке эквивалентности — по одной капле титранта, непрерывно перемешивая раствор и измеряя потенциал электрода. После первого резкого скачка потенциала продолжают титрование бромид-ионов, затем хлорид-ионов. Содержание иодид-, бромид- и хлорид-ионов в анализируемом растворе рассчитывают по формулам титриметрического анализа.

2.4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Вольтамперометрический метод анализа основан на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью и неполяризуемый электрод сравнения. Если в качестве рабочего выбран электрод с постоянно обновляющейся поверхностью (например, ртутный капающий электрод), то метод анализа называют полярографическим.

При прохождении постоянного тока через электролитическую ячейку процесс характеризуется соотношением:

$$E = E_a - E_к + IR, \qquad (2.9)$$

где E — приложенное извне напряжение; E_a — потенциал анода; $E_к$ — потенциал катода; I — ток в цепи; R — сопротивление электрической ячейки.

При вольтамперометрических измерениях анализируемый

раствор содержит индифферентный электролит большой концентрации, поэтому $R \approx 1$ кОм и, так как ток в вольтамперометрии не превышает 10^{-5} А, падением напряжения на ячейке IR можно пренебречь.

Поскольку в вольтамперометрии один из электродов не поляризуется и для него потенциал остается постоянным, подаваемое на ячейку напряжение проявляется в изменении потенциала только рабочего электрода. Если потенциал рабочего электрода измерять относительно потенциала электрода сравнения, условно приняв последний за нуль, то $E = E_a$ для рабочего микроанода и $E = -E_к$ для рабочего микрокатода. Таким образом, регистрируемая вольтамперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться, то при наложении на ячейку линейно изменяющегося напряжения (скорость не превышает 200 мВ/мин) кривая $I = f(E)$ имеет форму волны (в отсутствие электрохимической реакции эта зависимость линейна, как следует из закона Ома).

На рис. 2.18 представлена полярографическая волна. При низких значениях потенциала (участок A), величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде происходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный остаточный ток, обусловленный, прежде всего, током заряжения двойного электрического слоя и присутствием в растворе электрохимически более активных, чем анализируемое вещество, примесей. При увеличении потенциала электрохимически активное вещество (называемое деполяризатором) вступает в электрохимическую реакцию на электроде и ток в результате этого резко возрастает (участок B). Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок C). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь деполяризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии деполяризатора из объема раствора. Скорость диффузии в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом. Такой ток называют предельным диффузионным. Для того чтобы исключить электростатическое перемещение деполяризатора (миграцию) в поле электродов и понизить сопротивление в ячейке, измерения проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого фоном. Являясь электрохимически индифферентным, вещество фонового раствора может вступать в химические реакции (часто это реакции комплексообразования) с определяемым веществом. Иногда фоновый электролит одновременно играет роль буферного раствора. Например, при полярографическом определении ионов Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} в качестве фона используют аммиачный буфер-

ный раствор, который выполняет одновременно все вышеперечисленные функции.

Вольтамперная кривая описывается уравнением Гейровского — Ильковича

$$E = E_{1/2} \pm (RT/nF) \ln [I/(I_д - I)], \qquad (2.10)$$

(знак «+» для анодного, «—» для катодного процессов)

где E и $E_{1/2}$ — потенциал в любой точке полярографической волны и на половине ее высоты соответственно; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; $I_д$ и I — предельный диффузионный ток и ток для выбранного значения E.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны $E_{1/2}$ является качественной характеристикой деполяризатора, в то время как предельный диффузионный ток линейно связан с концентрацией его в объеме раствора. Зависимость эта при использовании ртутного капающего микроэлектрода выражается уравнением Ильковича:

$$I_д = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c, \qquad (2.11)$$

или

$$I_д = Kc, \qquad (2.12)$$

где D — коэффициент диффузии деполяризатора, $см^2 \cdot с^{-1}$; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за секунду, $г \cdot с^{-1}$; τ — время жизни ртутной капли, с; c — объемная концентрация деполяризатора, $моль \cdot л^{-1}$.

Для твердого микроэлектрода в отсутствие принудительного перемешивания раствора уравнение концентрационной зависимости тока принимает вид:

$$I_д = SnFDc/\delta, \qquad (2.13)$$

где S — площадь микроэлектрода, $см^2$; δ — толщина диффузионного слоя, см.

Величина $E_{1/2}$ служит качественной характеристикой полярографически активного вещества и может быть определена графически, как показано на рис. 2.19. Более точно значение $E_{1/2}$ определяют расчетным путем, используя уравнение полярографической волны Гейровского — Ильковича (2.10). На участке полярограммы, соответствующем образованию волны, для разных

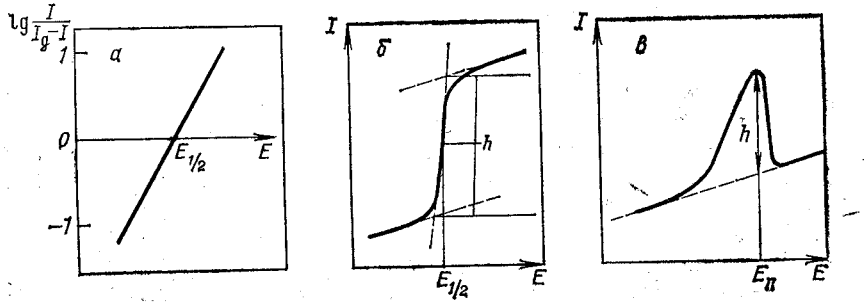


Рис. 2.19. Определение потенциала полуволны (*а*) и измерение высоты волны (*б*) и пика (*в*) на полярограмме

значений E определяют ток, измеряют значение предельного диффузионного тока I, вычисляют отношение $I/(I_д - I)$. Очевидно, что при $I = I_д/2$ это отношение равно 1, а его логарифм равен 0. Строят график в координатах $\lg I/(I_д - I) - E$, представляющий собой прямую линию, отсекающую на оси потенциалов величину $E_{1/2}$. Тангенс угла наклона этой прямой $n/0{,}059$ определяется числом электронов, принимающих участие в электрохимической реакции.

Найденное таким образом значение $E_{1/2}$ с учетом использованного полярографического фона позволяет на основании табличных данных идентифицировать деполяризатор. При этом следует иметь в виду, что восстановление (окисление) многозарядных частиц может происходить ступенчато, давая несколько волн на полярограмме. Кроме того, если $E_{1/2}$ различных ионов близки между собой, их волны на полярограмме сливаются.

При затруднениях расшифровки полярограмм применяют метод «свидетеля»: после регистрации полярограммы анализируемого раствора, к этому раствору в электролизер поочередно добавляют стандартные растворы предполагаемых соединений. Если предположение было верным, увеличивается высота полярографической волны (пика), при неверном предположении появится дополнительная волна при другом потенциале. Замена фонового электролита часто позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов, наиболее эффективными оказываются комплексующие электролиты.

Количественной характеристикой анализируемого соединения в полярографии является величина предельного диффузионного тока или высота волны (пика), которая в соответствии с уравнением Ильковича (2.11) является линейной функцией концентрации. Измерение высоты полярографической волны или пика проводят как показано на рис. 2.19.

Определить концентрацию деполяризатора можно одним из следующих методов. (Во всех случаях используют стандартные растворы, состав которых должен быть максимально приближен к составу анализируемого раствора, условия полярографирования стандартных и анализируемого растворов должны быть одинаковыми.) В методе стандартов полярографируют раствор неизвестной концентрации и стандартный раствор. Для одних и тех же условий анализа

$$c_x = c_{ст} h_x / h_{ст}, \qquad (2.14)$$

где c_x и $c_{ст}$ — концентрация анализируемого и стандартного растворов; h_x и $h_{ст}$ — высота волны на полярограммах этих растворов.

По методу градуировочного графика регистрируют полярограммы анализируемого раствора и серии стандартных растворов, строят градуировочный график в координатах $h - c$, по которому для найденного значения h_x определяют c_x.

Метод добавок может быть использован только в интервале концентраций, для которых строго соблюдается линейная зави-

симость h—c. Полярографируют пробу анализируемого раствора объемом V_x, концентрация которого c_x. На полярограмме измеряют h_x. Затем в электролизер к анализируемому раствору добавляют определенный объем $V_{ст}$ стандартного раствора концентрации $c_{ст}$ (предпочтительно, чтобы $V_x \gg V_{ст}$ и $c_x < c_{ст}$). Измеряют на полярограмме высоту волны h. Несложные преобразования уравнения Ильковича позволяют по этим данным рассчитать концентрацию анализируемого раствора.

$$c_x = \frac{c_{ст}}{(h/h_x)\,[(V_{ст} + V_x)/V_{ст}] - (V_x/V_{ст})}. \qquad (2.15)$$

Удобно выбирать $V_x = 9$ мл, $V_{ст} = 1$ мл, тогда формула (2.15) упрощается:

$$c_x = \frac{c_{ст}}{10(h/h_x) - 9}. \qquad (2.16)$$

Полярограммы могут быть искажены за счет полярографических максимумов — резкого возрастания тока выше предельного значения его с последующим спадом. Причины возникновения максимумов различны, и могут быть связаны с неравномерной поляризацией ртутной капли и тангенциальным движением ее поверхности, что приводит к дополнительному перемешиванию раствора. Такого рода максимумы можно устранить введением в полярографируемый раствор ПАВ: красителей (метиловый красный, фуксин и др.), высокомолекулярных соединений (агар-агар, желатин). ПАВ адсорбируются на поверхности ртутной капли, изменяют ее поверхностное натяжение, устраняя неравномерное движение приповерхностных слоев. Кроме того на полярограммах возникают кислородные максимумы: растворенный в анализируемом растворе кислород восстанавливается на ртутном электроде в две стадии:

$$O_2 \xrightarrow{+2e^- + 2H^+} H_2O_2 \xrightarrow{+2e^- + 2H^+} 2H_2O,$$

образуя две волны на полярограммах соответственно при —0,1 и —0,9 В. Интерпретация полярограммы, осложненной волнами восстановления кислорода, затруднительна, поэтому перед полярографированием из анализируемого раствора кислород удаляют, продувая N_2, Ar в щелочных средах можно использовать кристаллический Na_2SO_3. При анализе водных растворов достаточна 5—10-минутная деаэрация, для органических растворителей в течение 25—30 мин. Полярографирование анализируемого раствора следует проводить после анализа фонового электролита и удаления из него кислорода: на полярограмме должны отсутствовать какие-либо волны вплоть до потенциала разложения фонового электролита. Зарегистрированную в ходе анализа полярограмму расшифровывают: на ней определяют потенциал полуволны $E_{1/2}$ или потенциал пика $E_п$ и высоту волны или пика h.

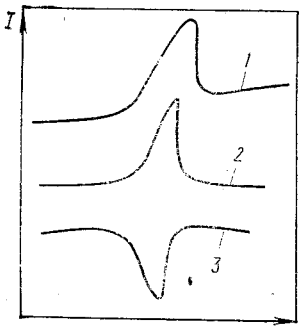


Рис. 2.20. Вольтамперные кривые метода с линейной разверткой напряжения (*1*), переменнотоковая (*2*) и инверсионная (*3*)

Помимо описанного классического полярографического метода анализа широко используют другие разновидности вольтамперометрии, которых в настоящее время насчитывается несколько десятков. Развитие этих методов анализа вызвано требованиями повышения селективности, снижения предела определения, улучшения воспроизводимости.

Вольтамперометрия (полярография) с линейной разверткой потенциала — метод анализа, при котором микроэлектрод поляризуется напряжением, изменяющимся с большой скоростью (до 100 В/с) по определенному закону, и вольтамперная кривая регистрируется электронно-лучевой трубкой (осциллографом). Значительно бóльшие, чем в классическом методе скорости изменения поляризующего напряжения приводят к изменению формы вольтамперной кривой: вместо плавной волны наблюдается кривая с четко выраженным максимумом — пиком. Причина этого в том, что при увеличении накладываемого напряжения скорость диффузии деполяризатора в приэлектродный слой становится меньше скорости электрохимического процесса — приэлектродный слой истощается, ток уменьшается (рис. 2.20). Потенциал пика служит качественной характеристикой деполяризатора, ток пика (высота пика) — количественной, зависящей также от скорости изменения поляризующего напряжения v:

$$I_п = 2{,}72 \cdot 10^5\, n^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} c. \qquad (2.17)$$

Переменнотоковая вольтамперометрия (полярография) отличается от классической (постояннотоковой) тем, что на электроды наряду с постоянным напряжением, медленно изменяющимся во времени, накладывается переменное напряжение небольшой амплитуды (до 50 мВ). Переменнотоковая вольтамперная кривая, так же как кривая, полученная при линейной развертке напряжения, имеет форму кривой с максимумом (см. рис. 2.20) и содержит такую же аналитическую информацию. Количественная зависимость максимального тока на переменнотоковой полярограмме от концентрации анализируемого вещества определяется уравнением:

$$I_{макс} = (n^2 F^2 S c \omega^{1/2} D^{1/2} \Delta E / 4RT) \sin[(\omega t + (\pi/4)], \qquad (2.18)$$

где ω — круговая частота, рад·с$^{-1}$; ΔE — амплитуда переменного напряжения, В; t — время электролиза, с.

Инверсионная вольтамперометрия основана на предварительном концентрировании путем электролиза деполяризатора из

раствора в небольшом объеме стационарного ртутного электрода или на поверхности твердого электрода и последующем анодном растворении полученного на электроде соединения с регистрацией кривой I—E. Количество вещества, сконцентрированного на вращающемся электроде и определяющего значение тока анодного пика на полярограмме (см. рис. 2.20), зависит от концентрации деполяризатора в объеме раствора и времени электролиза согласно уравнению:

$$I = \text{const}\sqrt{\omega}\,ctv, \qquad (2.19)$$

где ω — частота вращения электрода при накоплении об·с$^{-1}$; t — время электролиза, с; v — скорость изменения поляризующего напряжения В·с$^{-1}$.

Аналитические возможности метода вольтамперометрического анализа очень широки. Метод используют для определения неорганических и органических соединений различного состава. При анализе органических соединений встречаются определенные затруднения, связанные с тем, что сравнительно небольшая часть (примерно 10%) органических соединений электрохимически активна, тем не менее, использование предварительных химических реакций (например окисления, нитрования, бромирования) позволило разработать достаточное число методик вольтамперометрического определения органических веществ различных классов, высокомолекулярных соединений, ПАВ, фармацевтических препаратов.

Вольтамперометрию используют также для анализа расплавов электролитов.

Интервал определяемых концентраций 10^{-2}—10^{-6} M, нижний предел определений в методе с линейной разверткой напряжения и в переменнотоковой полярографии достигает 10^{-8} и в инверсионной вольтамперометрии — 10^{-9} M, при определении малых концентраций погрешность не превышает 3%. Метод достаточно селективен: разрешающая способность по потенциалам (полярографические волны не сливаются) в классической полярографии 100—150 мВ, в переменнотоковой и в полярографии с линейной разверткой напряжения — 30—50 мВ. Разрешающая способность может быть увеличена, если регистрировать кривую $\Delta I/\Delta E = f(E)$. При этом на полярограмме при $E = E_{1/2}$ наблюдается максимум, высота которого пропорциональна концентрации. Дополнительного разделения полярографических волн можно достичь, используя в качестве фонового электролита комплексообразующий реагент. Например, раздельное определение ионов Co^{2+} и Ni^{2+} в смеси на фоне 1 M раствора KCl затруднительно ($E_{1/2}$ = —1,2 и —1,1 В соответственно), тогда как на фоне 1 M раствора KSCN эти значения изменяются до —1,3 и —0,7 В. Метод быстр в исполнении: единичные измерения занимают несколько минут и могут быть повторены для одного и того же раствора многократно (практически истощение деполяризатора в растворе не происходит). Ограничения метода полярографического анализа связаны с использованием ртутного электрода.

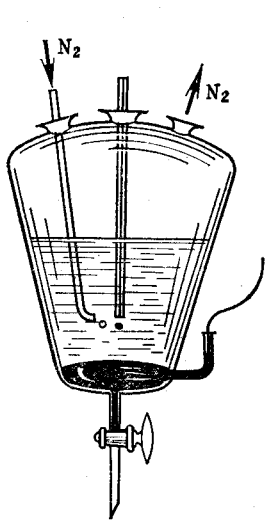


Рис. 2.21. Электролитическая ячейка

Рис. 2.22. Ртутный капающий электрод

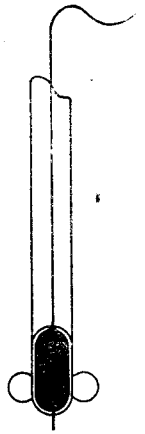


Рис. 2.23. Твердый индикаторный электрод

Аппаратура. Электролитическая ячейка (электролизер), используемая в вольтамперометрии, представляет собой сосуд вместимостью 1—50 мл с погруженными в него рабочим электродом и электродом сравнения. Электролитическим сосудом может быть обычный химический стакан или сосуд специальной конструкции (рис. 2.21), если он предназначен для работы без контакта с атмосферой. Систему электродов для вольтамперометрических измерений выбирают таким образом, чтобы плотность тока на этих электродах существенно различалась: на рабочем электроде плотность тока должна быть велика, на электроде сравнения — ничтожно мала. В этом случае поляризоваться будет только рабочий электрод и, естественно, только на нем возможны электрохимические процессы восстановления или окисления ионов из раствора. Рабочий электрод, как правило, имеет очень малую поверхность по сравнению с поверхностью электрода сравнения — это микроэлектрод, который может быть изготовлен из твердого материала (Pt, Ag, Au, графит специальной обработки и др.) или в виде ртутной капли, вытекающей из капилляра.

Ртутный капающий электрод в качестве рабочего микроэлектрода используют широко при полярографическом анализе веществ, восстанавливающихся в области потенциалов +0,2÷÷—1,9 В относительно насыщенного каломельного электрода. Из стеклянного резервуара по гибкому шлангу ртуть поступает в стеклянный капилляр, из которого со скоростью, регулируемой высотой ртутного столба и диаметром капилляра (1—10 капель в 1 с), подается в анализируемый раствор (рис. 2.22). Постоянно

обновляющаяся поверхность ртутной капли, а также высокое перенапряжение выделения водорода, позволяющее электрохимически восстанавливать на таком электроде ионы металлов, расположенных в ряду напряжений левее водорода, делают ртутный капающий электрод одним из наиболее широко используемых. Однако работа с таким электродом требует тщательного соблюдения всех мер, предусмотренных правилами техники безопасности при работе со ртутью: электролизер с ртутным капающим электродом должен быть установлен в эмалированную или пластмассовую кювету; во время работы металлическая ртуть должна находиться в плотно закрытых сосудах или под слоем водного раствора, так как пары ртути очень токсичны; при случайном разбрызгивании капли ртути следует немедленно собрать амальгамированными медными пластинками, а загрязненную поверхность протереть 20%-ным раствором $FeCl_3$, затем смыть водой; отработанную ртуть необходимо хранить в толстостенных банках; категорически запрещается выливать ртуть в раковину!

Конструктивно твердые электроды более удобны и безопасны, чем ртутные, но область их использования ограничена. Так, платиновый электрод пригоден для работы при более положительных значениях потенциала, чем ртутный, но граница отрицательных значений потенциала определяется значительно меньшим значением потенциала выделения водорода из водных растворов. Твердые электроды представляют собой проволочки или стержни, запаянные в стеклянные трубки (рис. 2.23). Рабочая поверхность такого электрода приблизительно 0,2 $см^2$. Твердые электроды во время работы приводятся во вращение мотором. Каждый раз перед началом работы такой электрод следует промывать раствором HNO_3 (1 : 1), а затем многократно водой.

Электродом сравнения может быть слой ртути с большой поверхностью, который находится непосредственно на дне электролитического сосуда. Такой электрод сравнения называют внутренним. Внешний электрод сравнения (каломельный, хлорсеребряный и др.) электролитическим ключом соединяется с анализируемым раствором. Потенциал внутреннего электрода сравнения подвержен влиянию состава анализируемого раствора, тогда как для внешнего электрода он остается неизменным.

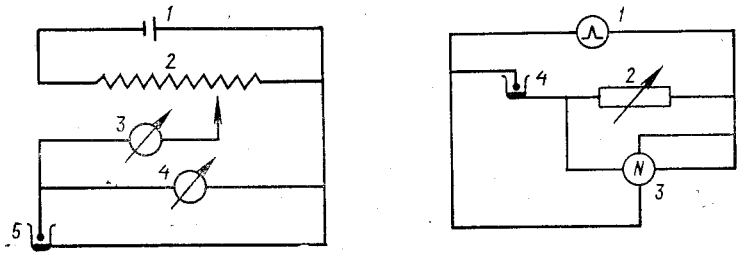


Рис. 2.24. Принципиальная схема вольтамперометрической установки:
1 — источник постоянного тока; *2* — реохорд; *3* — гальванометр; *4* — вольтметр; *5* — электролитическая ячейка

Рис. 2.25. Принципиальная схема осциллографического полярографа:
1 — генератор переменного напряжения; *2* — сопротивление; *3* — электроннолучевая трубка; *4* — электрохимическая ячейка

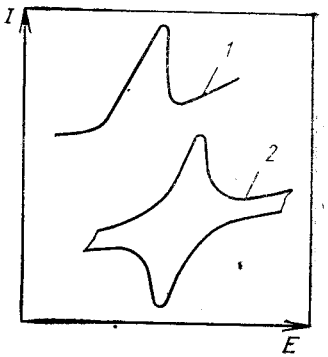


Рис. 2.26. Вольтамперная кривая метода с линейной (*1*) и треугольной (*2*) разверткой напряжения

Вольтамперометрическая установка кроме электролизера включает устройство, поляризующее электроды постоянно изменяющимся напряжением, регистратор кривых «ток — напряжение» или чувствительный гальванометр. Принципиальная схема вольтамперометрической установки изображена на рис. 2.24.

Электролитическая ячейка, блок питания и блок-регистратор вольтамперной кривой — основные узлы полярографа. В полярографах различных типов плавно изменяющееся с определенной скоростью (до нескольких сотых вольта в 1 с) напряжение подается на ячейку от механического делителя напряжения. Возникающий в ячейке ток после соответствующих преобразований регистрирует специальное устройство. В полярографах современных моделей [ППТ-1, ПУ-1, LP-7, LП-7е (ЧССР), ОН-101, ОН-102, ОН-104, ОН-105 (ВНР)] имеется записывающее устройство — в ходе анализа полярограмма записывается пером на диаграммной ленте, которая перемещается вертикально синхронно с подаваемым напряжением. Отклонение пера по горизонтали пропорционально току ячейки. В полярографах старых конструкций (LP-60 и др.) регистрация тока была визуальной или фотографической.

Если скорость изменения напряжения, подаваемого на ячейку, велика (до нескольких десятков вольт в 1 с), визуальные и самопишущие регистраторы, в силу их инерционности нельзя использовать, вместо них индикатором служат электронно-лучевые трубки. Полярографические приборы, в которых скорость изменения напряжения велика и полярографическая кривая регистрируется на экране осциллографа, называют осциллографическими полярографами. На полярографическую ячейку накладывается постоянное напряжение от потенциометра полярографа и переменное напряжение от генератора, изменяющееся во времени линейно, по форме «пилы», треугольника, трапеции. Напряжение от ячейки подается на горизонтальные пластины электроно-лучевой трубки, падение напряжения на сопротивлении *2* (рис. 2.25), пропорциональное току ячейки, — на вертикальные пластины. Во всех случаях на экране регистрируется вольтамперная кривая соответствующей формы (рис. 2.26).

При наложении линейно изменяющегося пилообразного напряжения регистрируют только анодную или катодную ветвь I—E-кривой, тогда как при использовании треугольного и трапецеидального напряжения на осциллополярограмме — одновременно катодный и анодный пики. Осциллографические полярографы отечественного производства ПО-5122 модели 02 и 03 надежны в эксплуатации, сравнительно просты, отвечают требованиям, предъявляемым к ним в условиях научных исследований и массового анализа.

Переменно-токовые полярографы различных моделей имеют много общего с классическими и осциллографическими полярографами. На электроды подают линейно изменяющееся напряжение и в этот же контур — переменное напряжение с постоянной амплитудой. Регистрируют переменный ток, связанный с изменением напряжения. В переменно-токовых полярографах венгерского производства (ОН-104, ОН-105) используют прямоугольное напряжение малой амплитуды (10—50 мВ). Такие полярографы называют квадратно-волновыми. Отечественные полярографы ППТ-1, ПУ-1 работают в режиме как постоянного, так и переменного тока.

Методика выполнения анализа вольтамперометрическим методом на полярографе любого типа сводится к выполнению следующих операций.

1. Готовят систему электродов: выбирают соответствующий электрод сравнения, очищают поверхность твердого электрода или устанавливают режим капания ртутного капающего электрода, регулируя высоту столба ртути над капилляром.

2. Электролитическую ячейку заполняют анализируемым раствором, погружают в него рабочий микроэлектрод и электрод сравнения.

3. Проводят деаэрацию анализируемого раствора, продувая азот или аргон.

4. Соблюдая полярность, подключают электроды к соответствующим клеммам на полярографе.

5. Полярограф включают в сеть и прогревают согласно паспортным указаниям к прибору.

6. Устанавливают на полярографе необходимый режим работы: амплитуду развертки поляризующего напряжения, начальное напряжение, скорость изменения поляризующего напряжения, чувствительность и другие параметры. Чувствительность выбирают при потенциале, большем чем $E_{1/2}$ на 0,2 В; высота полярографической волны должна быть ~25 см.

7. Откорректируют чувствительность и потенциал начала поляризации, а затем регистрируют вольтамперную кривую. Следует учесть, что число волн на полярограмме не должно быть меньше, чем предполагаемое число полярографически активных компонентов в анализируемом растворе, но может быть больше за счет многоступенчатости электрохимического процесса. Полярограмму регистрируют несколько раз.

8. Отключают электролизер от полярографа. Выключают полярограф, соблюдая последовательность выключения тумблеров на нем, указанную в паспорте к прибору. Электролизер промывают и заливают дистиллированной водой. Электрод сравнения погружают в насыщенный раствор KCl, твердый электрод высушивают фильтровальной бумагой, ртутный капающий электрод оставляют в электролизере или помещают капилляр в стакан с дистиллированной водой. Опускают сосуд с ртутью в нижнее положение штатива или перекрывают соответствующий кран, прекращая капание ртути.

После окончания работы необходимо тщательно убрать рабочее место.

Работа 1. Обнаружение ионов Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}

На фоне аммиачного буферного раствора полярографические волны ионов, образующих аммиакаты, достаточно четко выражены и $E_{1/2}$ существенно различаются.

Приборы

Полярограф любой марки.
Электролизер.
Ртутный капающий электрод.
Насыщенный каломельный электрод.
Очищенный азот.
Градуированные пипетки вместимостью 10 мл.
Кристаллический сульфат натрия.
Фоновый электролит — аммиачный буферный раствор.
Стандартные растворы сульфатов кадмия, марганца, меди, цинка, 10^{-3} *М.*
Анализируемый раствор сульфатов солей, 10^{-3} *М.*

Выполнение работы. Регистрируют полярограмму фонового электролита. Для этого в электролизер вносят 10 мл аммиачного буферного раствора, несколько кристаллов Na_2SO_3, перемешивают, опускают электроды, ячейку подключают к полярографу и регистрируют полярограмму при потенциалах —0,2 ÷ —1,8 В.

Регистрируют полярограмму стандартных растворов: в электролизер вносят 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,5 мл стандартного раствора $CdSO_4$ и полярографируют, как указано выше. Аналогично полярографируют растворы $MnSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$.

Исследуемые растворы анализируют, как стандартные растворы.

Полученные полярограммы обрабатывают графически и путем построения полулогарифмического графика (см. рис. 2.19) рассчитывают $E_{1/2}$ и число электронов, участвующих в электродном процессе. Значения $E_{1/2}$ для полярограммы неизвестного раствора сравнивают с найденными значениями $E_{1/2}$ для стандартных растворов и табличными данными. Делают вывод о качественном составе анализируемого раствора.

Работа 2. Обнаружение ионов Pb^{2+} *и* Tl^{+}

В кислых и нейтральных растворах полярографические волны восстановления ионов Pb^{2+} и Tl^{+} практически сливаются: в 1 *М* растворе HCl $E_{1/2}=-0{,}44$ В для ионов свинца и $E_{1/2}=-0{,}48$ В для ионов таллия. В щелочной среде на полярограмме смеси появляются две раздельные волны: свинец образует гидроксокомплекс $(PbO)OH^{-}$, который восстанавливается при —0,16 В, незакомплексованные ионы Tl^{+} восстанавливаются при —0,49 В.

Приборы и реактивы
Приборы — см. работу 1.
Раствор нитрата калия 0,1 *М.*
Сухой гидроксид натрия.
Раствор желатины, 0,2%-ный.
Анализируемый раствор, $\approx 10^{-3}$ *М* $Pb(NO_3)_2$ и $TlNO_3$.

Выполнение работы. В электролизер вносят 10 мл фонового раствора KNO_3, 0,2 мл анализируемого раствора, 3 капли раствора желатины. Продувают азот 5 мин и регистрируют полярограмму. Затем в этот же раствор вносят примерно 0,5 г NaOH и после растворения пропускают азот 5 мин. Вновь регистрируют полярограмму. Полярограммы обрабатывают графически и делают вывод о качественном составе раствора и возможности определения Pb^{2+} и Tl^{+} в смеси.

Работа 3. Определение ионов Cd^{2+} *и* Zn^{2+}

Продуктом восстановления Cd^{2+} и Zn^{2+} на ртутном капающем электроде является амальгама этих металлов. Потенциалы полуволн на фоне аммиачного буферного раствора различаются более, чем на 0,5 В. Предельный диффузионный ток определяется уравнением Ильковича (2.11), поэтому концентрацию ионов металлов можно определить любым методом, например методом стандартов.

Приборы и реактивы
Приборы и реактивы — см. работу 1.
Стандартные растворы сульфатов кадмия и цинка, 10^{-3} *М.*
Анализируемый раствор сульфатов кадмия и цинка, $\sim 10^{-4}$ *М.*

Выполнение работы. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят пипеткой по 2,5 мл стандартного раствора $CdSO_4$ и $ZnSO_4$, доводят раствор до метки аммиачным буферным раствором, перемешивают, наливают в электролизер, добавляют несколько кристаллов Na_2SO_3, перемешивают, опускают электроды, подключают ячейку к полярографу. Регистрируют полярограмму в области потенциалов —0,5÷—1,8 В. Обрабатывают полярограмму, определяя $E^{Cd}{}_{1/2}$, $E^{Zn}{}_{1/2}$ и $h^{Cd}{}_{ст}$, $h^{Zn}{}_{ст}$, соответствующие концентрациям $c^{Cd}{}_{ст}$ и $c^{Zn}{}_{ст}$.

В другую мерную колбу такой же вместимости вносят пипеткой 2,5 мл исследуемого раствора, доводят раствор до метки аммиачным буферным раствором, перемешивают, наливают в

электролизер, опускают электроды и полярографируют так же, как стандартные растворы. На полярограмме определяют h^{Cd} и h^{Zn} при тех же значениях $E_{1/2}$, что и для стандартных растворов, и, учитывая разбавление, рассчитывают концентрацию ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} по формуле:

$$c_x^{Cd} = c_{ст}^{Cd}\left(h^{Cd}/h_{ст}^{Cd}\right)\left(V/V^{Cd}\right); \qquad c_x^{Zn} = c_{ст}^{Zn}\left(h^{Zn}/h_{ст}^{Zn}\right)\left(V/V^{Zn}\right),$$

где V — вместимость мерной колбы; V^{Cd} и V^{Zn} — объемы исходных стандартных растворов.

Работа 4. Определение тиокарбамида методом полярографии с линейной разверткой напряжения

На классических полярограммах тиокарбамид не дает катодных волн восстановления. На полярограммах с линейной разверткой напряжения в щелочных растворах тиокарбамида наблюдается катодный пик, высота которого определяется содержанием тиокарбамида в растворе и зависит от потенциала начала поляризации ртутного электрода. Электродный процесс обусловлен взаимодействием тиокарбамида с ионами ртути. Конечный продукт взаимодействия HgS или HgS_2^{2-} сконцентрирован на поверхности ртутной капли и при больших скоростях изменения поляризующего напряжения восстанавливается в катодном цикле согласно уравнению:

$$HgS + 2e^{-} \longrightarrow Hg + S^{2-}.$$

В условиях классической полярографии (использование небольших скоростей изменения поляризующего напряжения) деполяризатор уносится с ртутной каплей, не успевая восстановиться. Присутствующий в растворе кислород не мешает определению.

Приборы и реактивы
Осциллографический полярограф.
Электролизер.
Ртутный капающий электрод.
Насыщенный каломельный электрод.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Градуированная пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор гидроксида калия, 1 *М.*
Стандартный раствор тиокарбамида, 10^{-2} *М.*
Анализируемый раствор тиокарбамида, $\approx 10^{-3}$ *М.*

Выполнение работы. В мерную колбу вместимостью V вносят пипеткой 5 мл (V') исследуемого раствора, 25 мл фонового электролита, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Переносят пипеткой в электролизер 9 мл (V_x) приготовленного раствора и регистрируют осциллополярограмму. Измеряют потенциал и высоту пика (h_x). Пипеткой добавляют в электролизер 1 мл ($V_{ст}$) стандартного раствора тиокарбамида, перемешивают, регистрируют осциллополярограмму, измеряют высоту пика (h). Концентрацию тиокарбамида в исследуемом

растворе (c) вычисляют по формуле:

$$c = \frac{c_{ст}}{h(V_x + V_{ст})/(h_x V_{ст}) - (V_x/V_{ст})} \cdot \frac{V}{V'}, \qquad c = \frac{c_{ст}}{(10h/h_x) - 9} \cdot \frac{V}{V'}.$$

Определение повторяют несколько раз, изменяя объем добавляемого стандартного раствора.

Работа 5. Определение серебра методом инверсионной вольтамперометрии

При определении ионов серебра в разбавленных растворах (до 10^{-5} M) серебро предварительно накапливают на поверхности графитового электрода в виде металла и затем анодно растворяют при изменении потенциала. Максимальный ток электрорастворения серебра является линейной функцией объемной концентрации ионов Ag^+. Определению не мешают значительные количества Cu^{2+}, поэтому метод можно применять для определения серебра в меди и медных сплавах. При полярографировании следует использовать выносной каломельный электрод во избежание попадания ионов Cl^- в анализируемый раствор.

Приборы и реактивы

Полярограф любой модели.
Магнитная мешалка.
Электролизер.
Графитовый электрод.
Насыщенный каломельный электрод.
Промежуточный стакан и *электролитический ключ*, заполненные 1 *М* раствором KNO_3.
Очищенный азот.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор нитрата калия, 1 *М*.
Стандартный раствор нитрата серебра, 10^{-3} *М*.
Анализируемый раствор нитрата серебра, $\approx 10^{-4}$ *М*.

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором нитрата калия (фоновый электролит) и тщательно перемешивают. Пипеткой переносят 9 мл этого раствора в электролизер, погружают графитовый электрод и электролитический ключ, который через промежуточный раствор KNO_3 осуществляет контакт с электродом сравнения. Деаэрируют раствор 5—7 мин током азота и проводят электролиз перемешиваемого раствора при потенциале 0,00÷0,05 В в течение 10 мин. Прекращают перемешивание и через 20—50 с регистрируют анодную полярограмму при изменении потенциала от значения потенциала накопления до +0,4 В, фиксируя максимум тока растворения серебра при +0,3 В.

Проводят электрохимическую очистку поверхности графитового электрода, для чего, не извлекая электрод из анализируемого раствора, устанавливают потенциал +0,4 В и в течение 2—3 мин проводят электрорастворение серебра с поверхности электрода. Проверяют полноту очистки, задав амплитуду изменения

потенциала 0,00÷0,40 В: отсутствие анодного пика свидетельствует о полной очистке графитового электрода и пригодности его к дальнейшим определениям. Содержание ионов Ag^+ определяют методом добавок, для чего в электролизер с анализируемым раствором пипеткой вносят 1 мл стандартного раствора $AgNO_3$ и повторяют стадии накопления и растворения, строго соблюдая перечисленные условия.

Содержание серебра в исходном растворе с учетом разбавления рассчитывают по формуле (см. работу 4 данного раздела).

2.5. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Полярографический метод анализа широко используют для индикации точки эквивалентности при титровании. Поскольку регистрируемым аналитическим сигналом при этом является ток, такое титрование называют амперометрическим. Амперометрическое титрование проводят при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току деполяризатора — одного из участников химической реакции, и регистрируют изменение тока в ходе титрования. По кривой зависимости ток — объем титранта находят точку эквивалентности. Амперометрическое титрование возможно при использовании химической реакции, отвечающей требованиям титриметрии, в ходе которой в объеме раствора изменяется содержание полярографически активного компонента, а следовательно, в соответствии с уравнением Ильковича (2.11), предельный ток его электрохимического восстановления или окисления. Взаимосвязь между вольтамперными кривыми и кривой зависимости предельного тока от объема полярографически активного титранта представлена на рис. 2.27. Кривая амперометрического титрования (рис. 2.27) состоит из двух линейных участков, пересечение которых соответствует точке эквивалентности. Форма кривой зависит от того, какой из компонентов химической реакции является полярографически активным (по току какого компонента проводится индикация точки эквивалентности). На рис. 2.28 изображены основные типы кривых амперометрического титрования, а в табл. 2.1 даны пояснения и примеры титрований.

В приведенных в табл. 2.1 примерах титрования индикаторным является один электрод. Возможно амперометри-

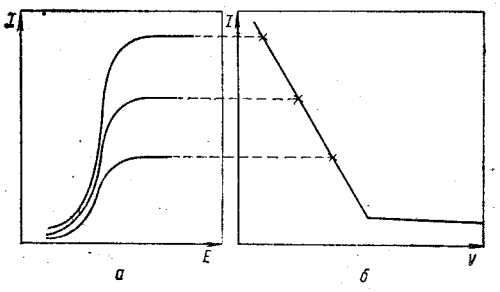


Рис. 2.27. Вольтамперные кривые (*а*) и кривая амперометрического титрования (*б*) электрохимически активного определяемого вещества

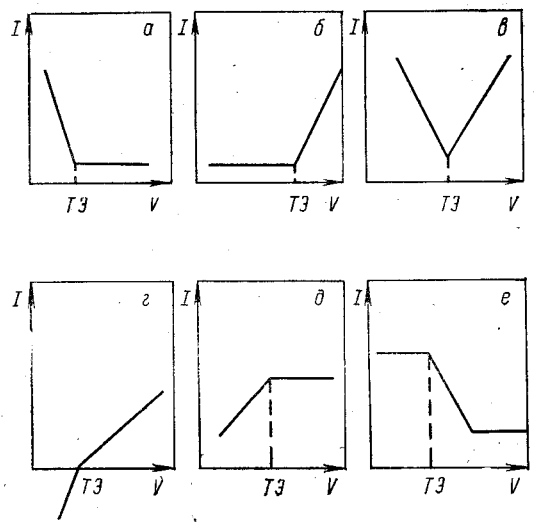


Рис. 2.28. Типы кривых амперометрического титрования (пояснения см. в табл. 2.1)

ческое титрование с двумя индикаторными электродами: в анализируемом растворе находятся два одинаковых электрода, между которыми с помощью внешнего источника тока поддерживается небольшая разность потенциалов (10—50 мВ). Наличие тока в ячейке связано с электрохимическими процессами на двух электродах. Ток и форма кривой титрования зависят от обратимости катодного и анодного процессов, протекающих на электродах. Для полностью обратимой пары, окисленная форма которой может восстанавливаться на катоде, а восстановленная окисляться на аноде, максимальный ток будет наблюдаться при соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм в объеме раствора, равном единице. При одинаковом размере и материале электродов «вклад» катодного и анодного процессов в значение тока одинаков: кривая титрования симметрична, до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю. Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима, после точки эквивалентности ток остается равным нулю, если пара титранта обратима, то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия

Таблица 2.1. Тип кривой в зависимости от условий амперометрического

Тип кривой в соответствии с рис. 2.27	Химическая реакция
а	$Pb^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow PbSO_4\downarrow$
б	$Ba^{2+}+CrO_4^{2-}\longrightarrow BaCrO_4\downarrow$
в	$Pb^{2+}+CrO_4^{2-}\longrightarrow PbCrO_4\downarrow$
г	$Fe^{2+}+VO^{3+}\longrightarrow Fe^{3+}+VO^{2+}$
д	$AsO_4^{3-}+2I^-+2H^+\longrightarrow AsO_3^{3-}+I_2+H_2O$
е	$Al^{3+}+6F^-\longrightarrow AlF_6^{3-}$ ($\lg\beta=19{,}84$) $Fe^{3+}+3F^-\longrightarrow FeF_3$ ($\lg\beta=2{,}91$)

в электродном процессе пары титранта (рис. 2.29). Примером реакции, в которой обратимая система титруется необратимой, является перманганатометрическое определение соли Мора:

$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+\longrightarrow 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O.$$

При постоянном напряжении, например 50 мВ, до начала титрования ток в цепи не возникает, поскольку для электрохимического окисления Fe^{2+} на аноде необходимо значительно большее напряжение (примерно 1,0 В). По мере титрования в растворе накапливаются Fe^{3+}, и поскольку пара Fe^{3+}/Fe^{2+} обратима (потенциал анодного окисления Fe^{2+} и катодного восстановления Fe^{3+} совпадают), достаточно минимального напряжения для прохождения электродного процесса на катоде и аноде:

$$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+} \text{ на катоде,}$$
$$Fe^{2+}-e^-\longrightarrow Fe^{3+} \text{ на аноде.}$$

При титровании ток будет возрастать и достигнет максимального значения при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм железа в растворе (50% оттитровывания). При дальнейшем титровании содержание Fe^{2+} в растворе становится значительно меньше, чем Fe^{3+} — ток в цепи уменьшается и достигает нулевого значения в точке эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта ток не изменяется, поскольку окислительно-восстановительная пара титранта необратима.

На кривой амперометрического титрования вблизи точки эквивалентности вместо резкого излома иногда наблюдается главный переход от одного линейного участка к другому (рис. 2.30). Одна из причин этого явления — разбавление раствора по мере прибавления титранта. Чтобы устранить «размывание» кривых титрования вблизи точки эквивалентности, следует путем дополнительных расчетов корректировать ток, регистрируемый в каждый момент титрования. Для того чтобы не усложнять титрование таким образом, концентрация раствора титранта должна

титрования

Электрохимическая реакция	Участник химической реакции — деполяризатор
$Pb^{2+}+2e^-\rightleftarrows Pb$ $CrO_4^{2-}+3e^-+8H^+\rightleftarrows$ $\rightleftarrows Cr^{3+}+4H_2O$	Определяемое вещество Pb^{2+} Титрант CrO_4^{2-}
$Pb^{2+}+2e^-\rightleftarrows Pb$ $CrO_4^{2-}+3e^-+8H^+\rightleftarrows$ $\rightleftarrows Cr^{3+}+4H_2O$	Определяемое вещество Pb^{2+} и титрант CrO_4^{2-}
$Fe^{2+}-e^-\rightleftarrows Fe^{3+}$ $VO^{3+}+e^-\rightleftarrows VO^{2+}$	Определяемое вещество Fe^{2+} окисляется, титрант VO^{3+} восстанавливается
$I_2+2e^-\rightleftarrows 2I^-$	Продукт I_2
$Fe^{3+}+e^-\rightleftarrows Fe^{2+}$	Индикаторный ион Fe^{3+}

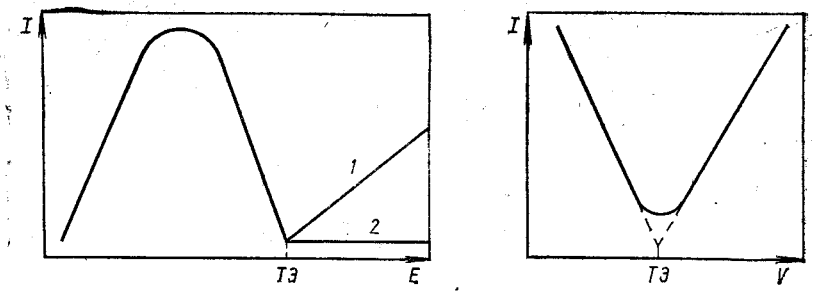


Рис. 2.29. Кривые амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами:

1 — титрование обратимой системы обратимой; *2* — титрование обратимой системы необратимой

Рис. 2.30. Кривая амперометрического титрования, построенная без учета разбавления

быть примерно на порядок больше, чем раствора определяемого компонента, при этом используют микробюретку. Причиной искажения кривых титрования может также служить недостаточно малая растворимость образующегося в ходе титрования осадка или недостаточно большая устойчивость комплексного соединения. Эти явления легко устранимы частично или полностью подбором соответствующих условий титрования. Например, понизить растворимость осадка $PbSO_4$, образующегося в ходе амперометрического титрования, можно введением этилового спирта. Если все же кривая амперометрического титрования «сглажена» вблизи точки эквивалентности, последнюю находят экстраполяцией ее линейных участков.

При амперометрическом титровании следует особое внимание уделять выбору полярографического фона, учитывая возможные побочные химические реакции, связанные с изменением равновесия химической реакции титрования и состояния ионов определяемого вещества и титранта в растворе.

Перед выполнением амперометрического титрования необходимо на амперометрической установке зарегистрировать вольтамперную кривую электрохимически активного компонента. По этой кривой выбирают потенциал для титрования, соответствующий участку предельного диффузионного тока.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки. Этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, используя реакции осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления и кислотно-основного взаимодействия. Основным достоинством метода является высокая избирательность: подбором потенциала достигают условий, при которых в электрохимической реакции участвует только одно

вещество из многокомпонентной смеси — участник химической реакции. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-6} *М*. Воспроизводимость результатов значительно лучше, чем в методе полярографического анализа, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования. По этой же причине отпадает необходимость удалять из раствора кислород и подавлять полярографические максимумы. Метод прост и не требует сложной дорогостоящей аппаратуры (титрование может быть проведено на любой полярографической установке).

Принципиальная схема амперометрической установки такая же, как полярографической (см. рис. 2.23), но аппаратурное оформление ее может быть существенно упрощено. Амперометрическая установка может быть собрана непосредственно на лабораторном столе из доступных и недорогих приборов. В комплект установки должны входить: источник постоянного тока (сухой элемент, аккумулятор), вольтметр постоянного тока, микроамперметр постоянного тока чувствительностью 10^{-6}—10^{-9} А/деление, потенциометр или магазин переменного сопротивления примерно на 1 кОм, магнитная мешалка или электромотор, вращающий индикаторный электрод, электрохимическая ячейка, включающая сосуд для титрования (это может быть химический стакан небольшой вместимости), микробюретку и систему электродов. Такого типа установка изображена на рис. 2.31.

В установках с одним поляризованным электродом в качестве индикаторного применяют ртутный капающий или твердый вращающийся микроэлектрод (Pt, Au, Ti, W, графит, углеситалл и др.). Ртутный капающий электрод пригоден для титрования по току электрохимического восстановления, так как его можно использовать в интервале потенциалов $+0{,}2 \div -1{,}8$ В. Для регистрации токов анодного окисления в ходе титрования применяют твердые электроды, рабочий интервал потенциалов которых сдвинут в область более положительных потенциалов. При вращении или вибрации такого электрода с постоянной скоростью уменьшается толщина диффузионного слоя, что приводит к возрастанию аналитического сигнала, следовательно к увеличению чувствительности. Кроме того, перемешивание раствора — необходимая операция при любом титровании.

Электродом сравнения служит каломельный, хлорсеребряный электроды или слой ртути на дне электролизера. При титровании с двумя индикаторными электродами использу-

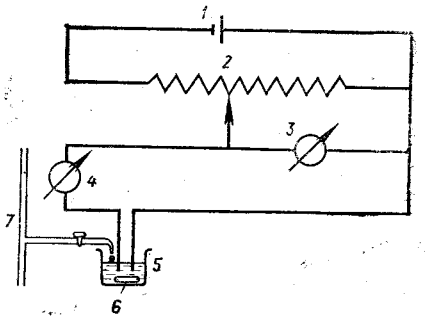


Рис. 2.31. Амперометрическая установка:

1 — источник напряжения; *2* — реохорд; *3* — вольтметр; *4* — микроамперметр; *5* — электрохимическая ячейка; *6* — якорь магнитной мешалки; *7* — микробюретка

ют два одинаковых (реже из разного материала) поляризуемых электрода, рабочая поверхность которых не регламентирована так строго, как в полярографии, малыми размерами, например, могут быть использованы платиновые пластинки площадью около 1 см^2.

При амперометрическом титровании следует отдавать предпочтение микробюреткам, для того чтобы можно было пренебречь разбавлением раствора в ходе титрования и не вносить соответствующие поправки в значение тока.

Методика выполнения амперометрического титрования включает следующие операции.

1. Готовят электроды к работе, для чего тщательно промывают твердые электроды растворов HNO_3 (1 : 1) и многократно дистиллированной водой; для ртутного капающего электрода устанавливают необходимую скорость капания ртути.

2. Собирают амперометрическую установку или, при использовании полярографа, подключают электроды к соответствующим клеммам, соблюдая полярность.

3. Заполняют микробюретку раствором титранта.

4. Вводят в сосуд для титрования анализируемый раствор и раствор фонового электролита, погружают электроды.

5. Устанавливают необходимые при выполнении работы потенциал (с помощью потенциометра или реостата) и частоту вращения индикаторного электрода в пределах 200—600 об/мин. При использовании ртутного капающего электрода или двух индикаторных электродов перемешивание осуществляют магнитной мешалкой.

6. Титрование проводят, прибавляя титрант порциями по 0,1 мл и регистрируя показания микроамперметра до тех пор, пока не произойдет резкое изменение показаний. Титрование повторяют несколько раз, добавляя титрант меньшими порциями вблизи точки эквивалентности.

7. По результатам титрования строят кривую в координатах I—V, по излому на кривой определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности и рассчитывают содержание определяемого вещества, учитывая разбавление раствора в мерной колбе перед титрованием. Расчет проводят по одной из формул, используемых в титриметрии.

8. Окончив титрование, амперометрическую установку демонтируют: отключают источник тока, промывают электроды и бюретку дистиллированной водой. Электрод сравнения помещают в насыщенный раствор KCl (или другой электролит, которым заполнен электрод); твердые электроды хранят на воздухе, капилляр ртутного капающего электрода — в дистиллированной воде.

Для выбора потенциала перед началом титрования регистрируют вольтамперную кривую электрохимически активного соединения, по току которого будет проведено титрование. С этой целью в сосуд для титрования помещают раствор этого вещества, вносят фоновый электролит, погружают электроды, устанавливают режим перемешивания и, изменяя с помощью реостата напряжение, подаваемое на электроды, регистрируют соответствующее значение тока. Измерения тока проводят после изменения потенциала на 100 мВ в интервале $+0{,}2 \div -1{,}8$ В для ртутного и $-0{,}3 \div 1{,}5$ В для твердого электродов. Строят зависимость $I = f(E)$, выбирают потенциал, соответствующий площадке предельного диффузионного тока. Обычно он на 100—300 мВ отличается от $E_{1/2}$.

Работа 1. Определение ионов Cd^{2+} *и* Zn^{2+}

Для титрования используют реакции осаждения:

$$5Cd^{2+} + 4K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow K_6Cd_5[Fe(CN)_6]_4\downarrow + 10K^+,$$

$$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 6K^+$$

с регистрацией тока электрохимического окисления титранта на вращающемся платиновом аноде:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-.$$

В качестве катода выбирают насыщенный каломельный электрод.

Приборы и реактивы

Амперометрическая установка любого типа.
Платиновый вращающийся микроэлектрод.
Насыщенный каломельный электрод.
Мерная колба вместимостью 50 мл.
Градуированная пипетка вместимостью 5 мл.
Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Раствор сульфата калия, 0,5 *М*.
Раствор гексацианоферрата II калия, 0,03 *М*.
Анализируемый раствор сульфата кадмия (цинка), $\approx 10^{-3}$ *М*.

Выполнение работы. Перед титрованием выбирают потенциал электрохимического окисления $K_4[Fe(CN)_6]$, для чего необходимо зарегистрировать вольтамперную кривую. Очищают поверхность платинового электрода погружением его в раствор HNO_3 (1 : 1), затем несколько раз рабочую поверхность электрода обмывают дистиллированной водой. Вводят в электролизер 1 мл раствора титранта, добавляют 30 мл фонового электролита, замыкают цепь, включают электромотор, вращающий рабочий микроэлектрод, и постепенно изменяя внешнюю э. д. с. в интервале $0 \div 2{,}0$ В через каждые 0,2 В, регистрируют показания микроамперметра. Строят функциональную зависимость I—E и выбирают значение потенциала, соответствующее предельному току окисления $K_4[Fe(CN)_6]$.

Анализируемый раствор $CdSO_4$($ZnSO_4$) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, раствор разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, микробюретку заполняют

раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. В электролизер пипеткой вносят 5 мл этого раствора, 30 мл раствора фонового электролита, погружают электроды, включают электромотор, устанавливают потенциал, соответствующий предельному току окисления титранта, и титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, прибавляя его порциями по 0,1 мл и регистрируя показания микроамперметра. Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах $I—V_{K_4[Fe(CN)_6]}$, по излому на этой кривой определяют объем раствора $K_4[Fe(CN_6)]$, соответствующий точке эквивалентности и рассчитывают содержание кадмия (цинка) в анализируемом растворе.

Работа 2. Определение ионов Pb^{2+}

При использовании в качестве титранта раствора $K_2Cr_2O_7$ в ходе титрования в растворе образуется малорастворимое соединение:

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow 2PbCrO_4\downarrow + 2H^+.$$

В зависимости от выбранного значения потенциала на платиновом микроэлектроде может окисляться определяемое соединение:

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$$

или восстанавливаться титрант:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Приборы и реактивы
Приборы — см. работу 1.
Ацетатный буферный раствор.
Раствор $K_2Cr_2O_7$, 0,05 *М.*
Раствор нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$, $\approx 10^{-3}$ *М.*

Выполнение работы. Потенциал выбирают на основании регистрации вольтамперной кривой определяемого вещества. Перед началом работы поверхность платинового микроэлектрода тщательно очищают, погружая его в раствор HNO_3 (1 : 1), затем электрод промывают несколько раз дистиллированной водой. Анализируемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой, в электролизер вносят 1 мл этого раствора и 25 мл ацетатного буферного раствора. Замыкают цепь амперометрической установки, включают мотор, вращающий рабочий микроэлектрод, и постепенно изменяя внешнюю э. д. с. в интервале 0,0÷2,0 В регистрируют показания микроамперметра через каждые 0,1 В. Строят график зависимости $I=f(E)$ и определяют значение потенциала на площадке предельного тока.

В электролизер пипеткой вносят 5 мл исследуемого раствора из мерной колбы, 25 мл ацетатного буферного раствора, погружают электроды. Микробюретку заполняют раствором $K_2Cr_2O_7$. Включают электромотор, устанавливают потенциал, значение которого выбрано по вольтамперной кривой, титруют, регистрируя показания микроамперметра после каждой порции добавляемого титранта (раствор $K_2Cr_2O_7$ приливают порциями по 0,05 мл). Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах $I—V_{K_2Cr_2O_7}$, находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, и, пользуясь формулами титриметрического анализа, рассчитывают содержание свинца в исследуемом растворе.

Работа 3. Определение ионов Cu^{2+}

Титрование проводят с использованием двух индикаторных электродов. Определение ионов Cu^{2+} основано на химической реакции восстановления их иодидом калия:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow I_2 + 2CuI\downarrow.$$

Выделившийся I_2 восстанавливается на платиновом электроде (система $I_2/2I^-$ обратима) и может быть оттитрован раствором $Na_2S_2O_3$ (система $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ необратима).

Приборы и реактивы
Амперометрическая установка любого типа.
Платиновые электроды, 2 шт.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 20 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Стаканы вместимостью 50 мл.
Серная кислота, 1 *М* раствор.
Иодид калия, сухой.
Раствор $Na_2S_2O_3$, 0,05 *М.*
Анализируемый раствор $CuSO_4$, $\approx 10^{-3}$ *М.*

Выполнение работы. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором H_2SO_4, перемешивают. Пипеткой переносят в сосуд для титрования 20 мл этого раствора, добавляют примерно 1 г KI, раствору дают 3—5 мин постоять для завершения реакции, погружают в раствор платиновые электроды, задают напряжение 20 мВ и титруют раствором $Na_2S_2O_3$, регистрируя показания тока после приливания каждой порции титранта (титрант прибавлять по 0,1 мл). Поскольку обратимая система титруется необратимой, значение тока сначала будет возрастать, пройдет через максимум и в точке эквивалентности достигнет практически нуля. Титрование повторяют несколько раз. По результатам титрования строят кривую в координатах $I—V_{Na_2S_2O_3}$, определяют объем титранта, соответствующий точке эквивалентности, и по формулам титриметрического анализа рассчитывают содержание меди.

2.6. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическую реакцию. Последняя приводит к количественному окислению или восстановлению определяемого вещества или же

к получению промежуточного реагента, который стехиометрически реагирует с определяемым веществом. Основой метода кулонометрического анализа является закон Фарадея, устанавливающий связь между количеством вещества, выделившегося на электроде, и количеством израсходованного при этом электричества:

$$P = MQ/nF, \qquad (2.20)$$

где P — масса электрохимически превращенного вещества, г; M — молекулярная масса; Q — количество электричества, Кл; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F — число Фарадея, равное 96485 Кл, необходимое для электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

В зависимости от происходящих в растворе электрохимических процессов различают прямую кулонометрию и косвенную (кулонометрическое титрование).

Кулонометрический анализ может быть выполнен при постоянной величине тока (амперостатическая кулонометрия) или при контролируемом потенциале (потенциостатическая кулонометрия). Оба метода, имеющие одну и ту же принципиальную основу, различаются аппаратурным оформлением и техникой определения.

Необходимое условие использования той или иной электрохимической реакции в кулонометрическом анализе состоит в том, чтобы практически все расходуемое количество электричества затрачивалось на превращение только определяемого вещества, т. е. побочные электрохимические реакции должны отсутствовать. Иначе говоря, электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100%-ным выходом по току (или 100%-ной эффективностью тока).

Кулонометрический анализ обладает рядом существенных достоинств по сравнению с другими физико-химическими методами анализа: надежное определение как малых, так и больших количеств вещества с высокой точностью и воспроизводимостью (погрешность 0,05—0,01%), отсутствие первичных стандартов, возможность использования малоустойчивых реагентов, быстрота. Потенциостатическая кулонометрия отличается, кроме того, высокой селективностью.

2.6.1. Амперостатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование

Кулонометрическое титрование основано на электрогенерации титранта, который реагирует количественно с определяемым веществом. Так как кулонометрическое титрование проводят при постоянном значении тока, то количество электричества рассчитывают по формуле:

$$Q = It, \qquad (2.21)$$

где t — время, затраченное на электропревращение вещества.

В кулонометрическом титровании из-за изменения потенциала рабочего электрода неизбежны побочные электрохимические процессы. Для предотвращения затрат электричества на них в испытуемый раствор вносят электроактивное вещество (вспомогательный реагент), которое участвует в электрохимической реакции, а продукт этой реакции (промежуточный реагент) должен количественно химически взаимодействовать с определяемым веществом. Определяемое вещество А может быть неэлектроактивно, в этом случае на генераторном электроде (например, катоде) восстанавливается только вспомогательный реагент Z до промежуточного реагента:

$$Z + e^- \longrightarrow D,$$

а в растворе идет химическая реакция:

$$A + D \longrightarrow AD.$$

Если определяемое вещество А электроактивно, на генераторном электроде (например, катоде) происходит восстановление как вспомогательного реагента Z, так и определяемого вещества А:

$$Z + e^- \longrightarrow D; \qquad A + e^- \longrightarrow B,$$

а в растворе проходит химическая реакция:

$$D + A \longrightarrow B + Z.$$

В кулонометрическом титровании ток электролиза $I_э$ берут достаточно большой для сокращения продолжительности анализа, поэтому он оказывается обычно больше предельного тока определяемого вещества $I'_{пр}$. Но ток электролиза должен быть меньше предельного тока вспомогательного реагента $I''_{пр}$ (рис. 2.32), так как иначе идут побочные электрохимические реакции (например, окисление или восстановление воды) и, следовательно, не достигается 100%-ная эффективность тока.

Обычно, чтобы обеспечить 100%-ный выход по току вспомогательный реагент берут в 1000-кратном избытке по отношению к определяемому веществу. Вспомогательный реагент служит своего рода окислительно-восстановительным буфером, препятствующим смещению электродного потенциала до таких значений, при которых возможны другие нежелательные электрохимические процессы.

В качестве химической реакции, которая протекает между промежуточным реагентом и определяемым веществом, может быть использована любая реакция, применяемая в титриметрии: осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления, кислотно-основного взаи-

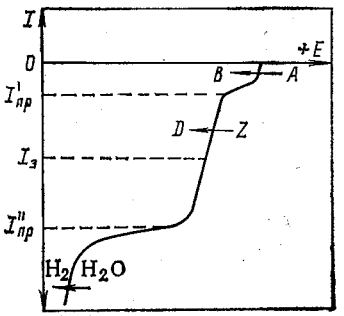


Рис. 2.32. Ток электролиза при кулонометрическом титровании

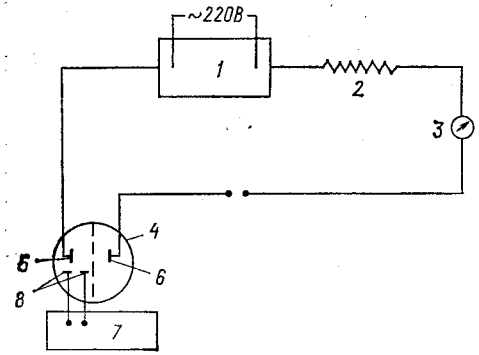


Рис. 2.33. Схема установки для кулонометрического титрования:

1 — источник постоянного тока; *2* — высокоомное сопротивление; *3* — миллиамперметр; *4* — электролизер; *5* — генераторный электрод; *6* — вспомогательный электрод; *7* — индикационный блок; *8* — индикаторные электроды

модействия. Для определения конечной точки титрования применяют как визуальные (с помощью индикаторов), так и инструментальные (потенциометрия, амперометрия, фотометрия и др.) методы. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования, представленная на рис. 2.33, включает два блока: генерационный и индикационный (если индикация конечной точки титрования визуальная, то индикационный блок отсутствует).

В генерационный блок входят внешний источник постоянного тока *1*, высокоомные сопротивления *2* для получения стабильного требуемого тока электролиза, миллиамперметр *3* для измерения тока, электролизер *4*, состоящий из катодной и анодной камер, в которые помещаются генераторный *5* и вспомогательный *6* электроды.

В качестве источника постоянного тока может быть применен универсальный источник питания: УИП-1 и УИП-2 или потенциостат П-5848 и П-5827 М.

Индикационный блок в зависимости от используемого инструментального метода индикации конечной точки титрования включает соответствующую установку *7*. В случае применения потенциометрии или амперометрии индикаторные электроды *8* вставляют в генерационную камеру.

Для кулонометрического титрования в качестве электролизера применяют ячейку (рис. 2.34), состоящую из двух изолированных камер, а при инструментальном методе индикации — из трех камер. Одна из них — генерационная I — представляет собой стеклянный сосуд с пришлифованной крышкой, в отверстие которой вставляют электроды и один конец электролитического ключа (соединительный мостик — U-образная стеклянная трубка, наполненная соответствующим раствором электролита), который обеспечивает электрический контакт между двумя камерами. Вторая электродная камера II — обычный стакан с раствором индифферентного электролита, в который помещают вспомогательный электрод и второй конец соединительного мостика. В третью электродную камеру III, заполненную насыщенным раствором KCl, помещают электрод сравнения. Если необходимо провести анализ в инертной атмосфере, через исследуемый раствор продувают инертный газ (азот). Раствор в ячейке перемешивается магнитной мешалкой.

Современные кулонометрические приборы включают все необходимые узлы, позволяющие проводить анализ как методом кулонометрического титрования, так и методом потенциостатической кулонометрии. К таким приборам относится хроноамперометрическая система СХА-1,1. В СХА входит программное устройство, задающее напряжение на электродах, потенциостат для поддержания электрических режимов на электродах, интегратор тока для измерения количества электричества и потенциометр для фиксирования конечной точки титрования.

Выполнение работ по кулонометрическому титрованию с потенциометрической индикацией конечной точки титрования проводят в следующем порядке.

1. Включить источник постоянного тока и потенциометр. Прогреть приборы в течение 20 мин.

2. Налить в ячейку необходимые растворы и опустить магнитный стержень для перемешивания. Закрыть ячейку крышкой с закрепленными в ней электродами (генераторным и индикаторным) и поставить в центр столика магнитной мешалки.

3. Вставить в ячейку через отверстия в крышке электролитический ключ, второй конец которого опустить в стакан с раствором индифферентного электролита, где находится вспомогательный электрод. Вторым электролитическим ключом соединить ячейку с насыщенным хлор-серебряным электродом сравнения, опущенным в насыщенный раствор KCl (см. рис. 2.34).

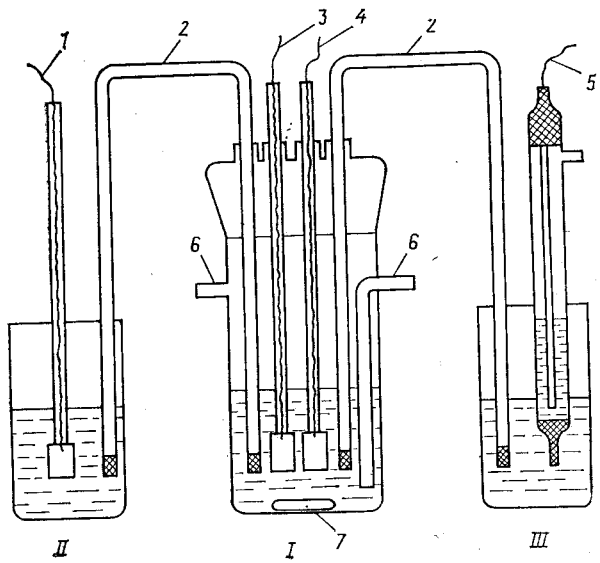


Рис. 2.34. Электрохимическая ячейка:

1 — вспомогательный электрод; *2* — электролитические ключи; *3* — генераторный электрод; *4* — индикаторный электрод; *5* — электрод сравнения; *6* — патрубки для входа и выхода инертного газа; *7* — якорь магнитной мешалки

4. Включить магнитную мешалку и записать установившийся потенциал индикаторного электрода в отсутствие тока электролиза.

5. Замкнуть цепь электролиза, одновременно пустив в ход секундомер. Миллиамперметр фиксирует ток электролиза.

6. Через каждые 30 с записывать показания потенциометра. Вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, после чего записать еще три-четыре показания, разомкнуть цепь электролиза и выключить мешалку.

7. Вынуть и ополоснуть дистиллированной водой электролитические ключи. Снять ячейку со столика мешалки, вынуть крышку с электродами, промыть их дистиллированной водой. Повторить кулонометрическое титрование 3—5 раз.

8. После окончания работы на кулонометрической установке выключить приборы.

9. Записать в рабочий журнал методику кулонометрического титрования, уравнения реакций, расчетные формулы. Полученные результаты титрования внести в следующую таблицу:

Время генерации t, с	Потенциал индикаторного электрода E, мВ	Разность потенциалов двух последующих измерений ΔE, мВ

Для более точного титрования надо проводить измерения вблизи скачка потенциала через каждые 10—15 с.

10. Изобразить графически кривую кулонометрического титрования в виде зависимости потенциала индикаторного электрода (мВ) от времени электролиза (с), а также дифференциальную кривую $\Delta E/\Delta t—t$, по которой находят конечную точку титрования.

Выполнение работ по кулонометрическому титрованию с амперометрической индикацией конечной точки титрования с двумя поляризованными платиновыми электродами проводят в следующем порядке.

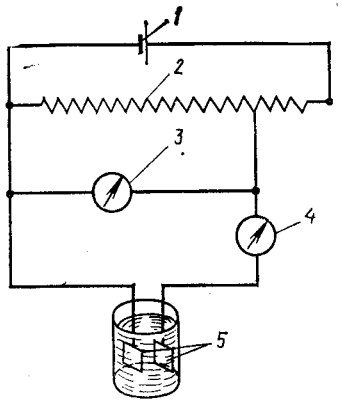


Рис. 2.35. Схема индикационной цепи при амперометрическом определении конечной точки титрования с двумя поляризованными электродами:

1 — источник постоянного тока (гальванический элемент); *2* — делитель напряжения; *3* — милливольтметр; *4* — микроамперметр; *5* — индикаторные электроды

1. Включить источник постоянного тока и потенциометр. Прогреть приборы в течение 20 мин.

2. Налить в ячейку необходимые растворы и опустить магнитный

стержень для перемешивания. Закрыть ячейку крышкой с закрепленными в ней электродами (генераторным и индикаторными) и поставить в центр столика магнитной мешалки.

3. Вставить в ячейку через отверстие в крышке электролитический ключ, второй конец которого опустить в стаканчик с раствором индифферентного электролита, где находится вспомогательный электрод.

4. Подать на индикаторные электроды поляризующее напряжение ΔE от источника постоянного тока, замкнув индикационную цепь. Нужное значение ΔE устанавливают с помощью делителя напряжения и контролируют по милливольтметру индикационной амперометрической установки, схема которой представлена на рис. 2.35.

5. Замкнуть цепь электролиза, одновременно пустив в ход секундомер. Миллиамперметр фиксирует ток электролиза.

6. Через каждые 30 с записывать показания микроамперметра в индикационной цепи. После точки эквивалентности наблюдается резкое возрастание тока. Записать еще три-четыре показания, разомкнуть цепь электролиза и выключить мешалку. Далее см. пункты 7—9 выполнения работы при потенциометрической индикации конечной точки титрования.

7. Изобразить графически кривую кулонометрического титрования в виде зависимости тока в индикационной цепи (мкА) от времени электролиза (с). Точка перегиба на кривой соответствует конечной точке титрования.

Работа 1. Определение кислот

Определение кислот основано на электрогенерации ионов OH^- из H_2O на платиновом катоде и последующем их взаимодействии с ионами H_3O^+. В данном случае сам растворитель является вспомогательным реагентом, при этом протекают следующие реакции:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2\uparrow + 2H_2O$$
$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2\uparrow + 2OH^- \quad \text{на электроде,}$$
$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O \quad \text{в растворе.}$$

После завершения химической реакции избыток ионов OH^- создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изменению окраски кислотно-основного индикатора или потенциометрически (pH-метрически) со стеклянным индикаторным электродом. В исследуемый раствор добавляют индифферентный сильный электролит для повышения электропроводности раствора. Этим методом определяют неорганические и органические кислоты как сильные, так и слабые (если $K_a \geqslant \geqslant 10^{-7}$).

Приборы и реактивы

Кулонометрическая установка с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный платиновый электрод — пластины размером 1×1 см.
Вспомогательный электрод — стальной стержень.
Стеклянный индикаторный и *хлорсеребряный электрод сравнения.*
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор сульфата калия, 10%-ный.
Раствор фенолфталеина, 1%-ный.
Анализируемый раствор кислоты, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в титрационную ячейку, добавляют 10 мл 10%-ного раствора K_2SO_4, семь капель фенолфталеина и опускают платиновый генераторный электрод. В анодную камеру наливают 10%-ный раствор K_2SO_4 и опускают вспомогательный электрод. Электроды должны быть полностью погружены в раствор.

Титрование ведут при токе 5 мА до появления розовой окраски. В момент изменения окраски индикатора выключают секундомер. Порядок включения приборов и выполнения работы см. в разд. 2.6.1.

Для исключения ошибки, связанной, в основном, с присутствием в растворе CO_2, проводят также предэлектролиз фонового раствора. Для этого в ячейку вносят раствор фона и фенолфталеина, доводят объем до 20 мл дистиллированной водой и титруют до изменения окраски индикатора. Повторяют опыт с новыми порциями раствора фона несколько раз и вычисляют среднее значение времени предэлектролиза. При расчете время, затраченное на предэлектролиз фона, вычитают из времени, затраченного на титрование кислоты в этом фоне. Повторяют определение с новыми аликвотными порциями раствора, используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования. При этом поступают согласно описанию в разд. 2.6.1.

Содержание кислоты (в мг) рассчитывают по формуле:

$$g = 0{,}01036 I t M f V_к / V_п,$$

где I — ток, А; t — время генерации, с; M — молекулярная масса кислоты; $f_{экв}$ — фактор эквивалентности; $V_к$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — вместимость пипетки.

Работа 2. Определение перманганата калия или бихромата калия

Определение $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ основано на восстановлении их ионами Fe^{2+}, генерированными из Fe^{3+}, при этом протекают следующие реакции:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+},$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \quad \text{на электроде}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O, \quad \text{в растворе}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O.$$

Конечную точку титрования можно обнаружить потенциометрическим или амперометрическим методом.

Приборы и реактивы

Кулонометрическая установка с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.
Генераторный и индикаторный платиновые электроды — пластины размером 1×1 см.
Вспомогательный электрод — стальной стержень.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0,2 *М* в 2 *М* растворе H_2SO_4 (вспомогательный реагент).
Анализируемый раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в кулонометрическую ячейку, приливают 10 мл вспомогательного реагента и опускают генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при силе тока 5 мА. Конечную точку титрования определяют потенциометрическим методом. Выполнение работы см. работу 1 данного раздела.

По результатам титрования строят кривую кулонометрического титрования и определяют конечную точку титрования. Расчет количества $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ проводят по формуле, указанной в работе 1.

Работа 3. Определение ионов Cu^{2+}

Определение Cu^{2+} основано на обратном кулонометрическом титровании I_2, выделившегося в результате следующей реакции:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2 \quad \text{в растворе.}$$

К выделившемуся I_2 добавляют избыток $Na_2S_2O_3$ и после протекания реакции:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad \text{в растворе}$$

оставшийся в избытке тиосульфат натрия титруют I_2, электрогенерированным на платиновом аноде из вспомогательного реагента KI:

$$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^- \quad \text{на электроде.}$$

Конечную точку титрования определяют визуально по изменению окраски крахмала (либо инструментальными методами: потенциометрически или амперометрически с двумя поляризованными платиновыми электродами).

Приборы и реактивы

Кулонометрическая установка с визуальной (или инструментальной) индикацией конечной точки титрования.
Генераторный платиновый электрод — пластины размером 1×1 см.
Вспомогательный электрод — стальной стержень.
Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 5 мл и 10 мл.
Раствор KI, 0,2 *М* (вспомогательный реагент).
Раствор тиосульфата натрия, 10^{-3} *М.*
Раствор крахмала, 1%-ный.
Анализируемый раствор $CuSO_4$, $\approx 10^{-2}$ *М.*

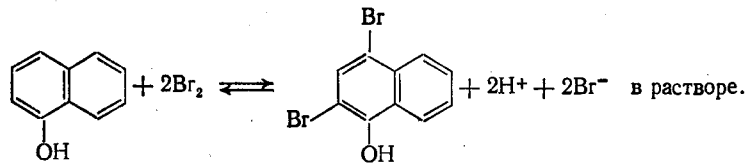
Выполнение работы. Предварительно проводят кулонометрическое титрование раствора $Na_2S_2O_3$, для чего 10 мл раствора переносят в ячейку, приливают 10 мл вспомогательного реагента, 7 капель крахмала и опускают в ячейку генераторный электрод. Титрование ведут при силе тока 5 мА до появления синей окраски крахмала. Фиксируют время генерации t_1. Исследуемый раствор Cu^{2+} доводят в мерной колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают, переносят пипеткой 5 мл в ячейку и приливают 10 мл раствора KI. Затем добавляют пипеткой 10 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 7 капель крахмала. Далее проводят титрование так же, как при определении тиосульфата натрия. Фиксируют время генерации t_2.

Расчет количества Cu^{2+} проводят по формуле, указанной в работе 1, где $t = t_1 - t_2$.

Работа 4. Определение 8-гидроксихинолина

Определение основано на бромировании 8-гидроксихинолина электрогенерированным на платиновом аноде Br_2 из вспомогательного реагента KBr по следующим реакциям:

$$2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^- \quad \text{на электроде.}$$



Конечную точку титрования устанавливают амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы
Кулонометрическая установка с биамперометрической индикацией конечной точки титрования.
Генераторный и два индикаторных платиновых электрода — пластины размером 1×1 см.
Вспомогательный электрод — стальной стержень.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Раствор KBr, 0,4 *М* (вспомогательный реагент).
Анализируемый раствор 8-гидроксихинолина, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор 8-гидроксихинолина разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл в кулонометрическую ячейку, добавляют 10 мл вспомогательного реагента,

опускают генераторный и два индикаторных электрода, на которые подается поляризующее напряжение $\Delta E = 200$ мВ. Титрование ведут при силе тока 5 мА. Выполнение см. работу 1 данного раздела.

По данным титрования строят кривую зависимости силы тока индикационной цепи (мкА) от времени (с) и находят конечную точку титрования. Расчет количества 8-гидроксихинолина проводят по формуле, приведенной в работе 1.

Работа 5. Определение ионов Al^{3+}

Определение основано на том, что Al^{3+} при определенном pH раствора образует с 8-гидроксихинолином кристаллический осадок, при растворении которого в кислоте выделяется стехиометрическое количество 8-гидроксихинолина. Последний титруют электрогенерированным бромом из вспомогательного реагента KBr.

Реакции, протекающие на электроде и в растворе, те же, что и в предыдущей работе.

Конечную точку титрования устанавливают амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы
Приборы — см. работу 4.
Стаканы вместимостью 100 мл.
Раствор KBr, 0,4 *М* в 0,1 *М* растворе H_2SO_4 (вспомогательный реагент).
Уксуснокислый или этаноловый раствор 8-гидроксихинолина, 1%-ный.
Раствор HCl, 2 *М.*
Боратный буферный раствор, pH=9,5.
Анализируемый раствор соли алюминия, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор Al^{3+} разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл боратного буферного раствора и 2 мл раствора 8-гидроксихинолина. Раствор с осадком нагревают до кипения и ставят на водяную баню на 20 мин, отфильтровывают осадок через бумажный фильтр, промывают сначала горячей, потом холодной дистиллированной водой. Растворяют осадок на фильтре в 30 мл горячего раствора HCl, промывают фильтр горячей дистиллированной водой. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Аликвотную порцию полученного раствора 10 мл вносят в кулонометрическую ячейку, добавляют 10 мл раствора KBr, опускают генераторный и два индикаторных электрода, на которые подается поляризующее напряжение $\Delta E = 200$ мВ. Титрование ведут при силе тока 5 мА. Выполнение — см. работу 1 данного раздела.

По данным титрования строят график зависимости тока индикационной цепи (мкА) от времени (с). Точка перегиба на кривой соответствует конечной точке титрования.

Содержание алюминия (в мг) рассчитывают по формуле:

$$g = 0{,}01036 I t A f_{экв}(\mathrm{Al})\, V_к^2 / V_п^2,$$

где I — ток, А; t — время генерации, с; A — атомная масса алюминия; $V_к$ — вместимость мерной колбы; $V_п$ — вместимость пипетки.

Работа 6. Определение тиогликолевой кислоты

Определение основано на окислении тиогликолевой кислоты до дисульфида электрогенерированным I_2 или до сульфокислоты — электрогенерированным Br_2. При этом протекают следующие реакции:

$$2I^- \rightleftarrows I_2 + 2e^- \text{ на электроде,}$$

$$2HS{-}CH_2{-}COOH + I_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows HOOC{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2COOH + 2HI \text{ в растворе,}$$

или

$$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^- \text{ на электроде,}$$

$$HS{-}CH_2{-}COOH + 3Br_2 + 3H_2O \rightleftarrows HO_3SCH_2COOH + 6HBr \text{ в растворе.}$$

Конечную точку титрования устанавливают потенциометрическим методом.

Приборы и реактивы

Кулонометрическая установка с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный платиновые электроды — пластины размером 1×1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлорсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор KI или KBr, 0,1 *М* (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор тиогликолевой кислоты, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в кулонометрическую ячейку, приливают 10 мл раствора KI (в случае титрования генерированным I_2) или 10 мл раствора KBr (в случае титрования генерированным Br_2) и опускают генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при значении тока 10 мА. Ход анализа — см. работу 1 данного раздела.

По результатам титрования строят кривую зависимости потенциала от времени и определяют конечную точку титрования. Содержание тиогликолевой кислоты рассчитывают по формуле, приведенной в работе 1.

Работа 7. Определение галогенид-ионов

Определение основано на реакции осаждения ионов хлорида или бромида электрогенерированными ионами Ag^+, получаемыми анодным растворением серебряного электрода. При этом протекают следующие реакции:

$$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^- \text{ на электроде,}$$

$$\left.\begin{aligned} Cl^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgCl \\ Br^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgBr \\ I^- + Ag^+ &\rightleftarrows AgI \end{aligned}\right\} \text{ в растворе.}$$

Конечную точку титрования устанавливают потенциометрическим методом.

Приборы и реактивы

Кулонометрическая установка с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный и индикаторный серебряные электроды.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлорсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор $NaNO_3$, 0,4 *М* в 0,05 *М* растворе $HClO_4$.

Анализируемый раствор галогенида, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл в кулонометрическую ячейку, добавляют 15 мл раствора индифферентного электролита, опускают генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при значении тока 5 мА. Выполнение — см. работу 1 данного раздела.

По данным титрования строят кривую зависимости потенциала от времени и находят конечную точку титрования. Содержание галогенида находят по формуле, приведенной в работе 1.

Работа 8. Определение ионов Zn^{2+}

Определение основано на реакции осаждения ионов цинка гексацианоферрат(II)-ионами, генерируемыми из гексацианоферрат(III)-ионов на платиновом катоде в кислых растворах. При этом протекают следующие реакции:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-} \text{ на электроде,}$$

$$3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2K^+ \rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow \text{ в растворе.}$$

Конечную точку титрования определяют потенциометрическим или амперометрическим методом с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Приборы и реактивы

Приборы — см. работа 6.

Раствор $K_3Fe(CN)_6$, 0,2 *М* в буферной смеси pH=1—3 (вспомогательный реагент).

Анализируемый раствор соли цинка, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Исследуемый раствор разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл в кулонометрическую ячейку,

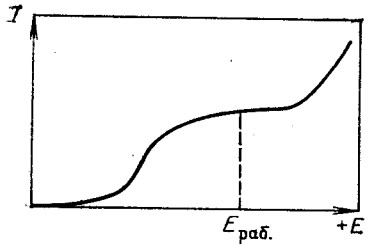


Рис. 2.36. Выбор потенциала рабочего электрода по поляризационной кривой

добавляют 15 мл раствора вспомогательного реагента, опускают генераторный и индикаторный электроды. Титрование ведут при величине тока 5 мА. Выполнение работы см. работу 1 данного раздела.

По данным титрования строят кривую зависимости потенциала от времени при потенциометрической индикации или тока от времени при амперометрической индикации и находят конечную точку титрования. Содержание цинка рассчитывают по формуле, приведенной в работе 1.

2.6.2. Потенциостатическая кулонометрия

Потенциостатическая кулонометрия основана на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическое окисление или восстановление определяемого вещества, причем при электролизе потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, и значение его таково, что электрохимическая реакция протекает со 100%-ной эффективностью тока.

Для проведения определения на поляризационной кривой (ток — потенциал) находят область потенциалов, в которой достигается предельный ток анализируемого вещества. Потенциал рабочего электрода выбирают на площадке предельного тока, как это показано на рис. 2.36. В этом случае в условиях потенциостатирования ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону (рис. 2.37). Ток I_t в любой момент времени t определяется уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0\, 10^{-k't}, \quad (2.22) \qquad k = 2{,}303k', \quad (2.23)$$

где I_t — ток в момент времени t; I_0 — ток в момент начала электролиза; k или k' — константы, зависящие от условий электролиза.

Общее количество электричества Q, необходимое для электрохимического превращения исследуемого вещества, определяется уравнением:

$$Q = \int_0^\infty I_t dt. \quad (2.24)$$

Интегрировать кривую ток — время можно механическим или электронным интегратором тока, включая его в электрическую цепь (непосредственно отсчитывает число кулонов, например, в приборе СХА-1,1) либо химическим кулонометром, являющимся электрохимической ячейкой, в которой протекает определенная электрохимическая реакция с 100%-ной эффективностью тока.

Мак-Невин и Бейкер предложили расчетный способ определения общего количества электричества, не требующий полного завершения электрохимической реакции. Этот способ основан на использовании графической зависимости логарифм тока — время (рис. 2.38), представляющей собой прямую линию, точка пересечения которой с осью ординат соответствует I_0, а тангенс угла ее наклона — k'. Логарифмируя выражение для I_t, получим:

$$\lg I_t = \lg I_0 - k't \quad (2.25), \quad \text{тогда} \quad k' = \frac{\lg (I_0/I_t)}{t}. \quad (2.26)$$

Подставляя значение I_t в формулу для расчета количества электричества, получим:

$$Q = \int_0^\infty I_0 e^{-kt} dt, \quad (2.27)$$

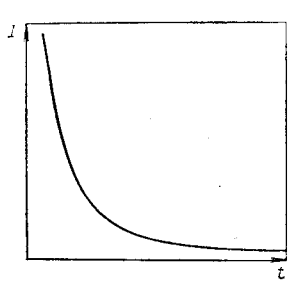
откуда Q — количество электричества, затраченное на электропревращение анализируемого вещества, равно:

$$Q = I_0/k = I_0/2{,}303k'. \quad (2.28)$$

Содержание определяемого вещества находят по формуле Фарадея (2.20).

Аппаратура. В потенциостатической кулонометрии для поддержания постоянного потенциала рабочего электрода могут быть использованы потенциостаты П-5848, П-5827М или хроноамперометрическая система СХА-1,1. Основной функцией потенциостата при анализе веществ является поддержание потенциала или поляризующего тока рабочего электрода на заданном уровне.

При работе с потенциостатами используют электрохимические ячейки, имеющие обычно трехэлектродную систему, состоящую из рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода, образующего с рабочим электродом цепь, через которую проходит ток поляризации. Потенциостат П-5848



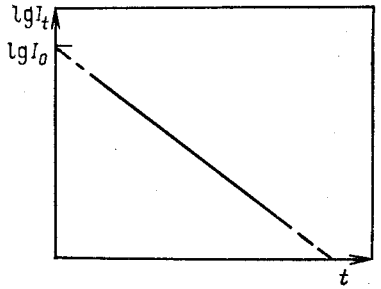


Рис. 2.37. Зависимость ток — время в потенциостатических условиях

Рис. 2.38. Зависимость логарифм тока — время в потенциостатических условиях

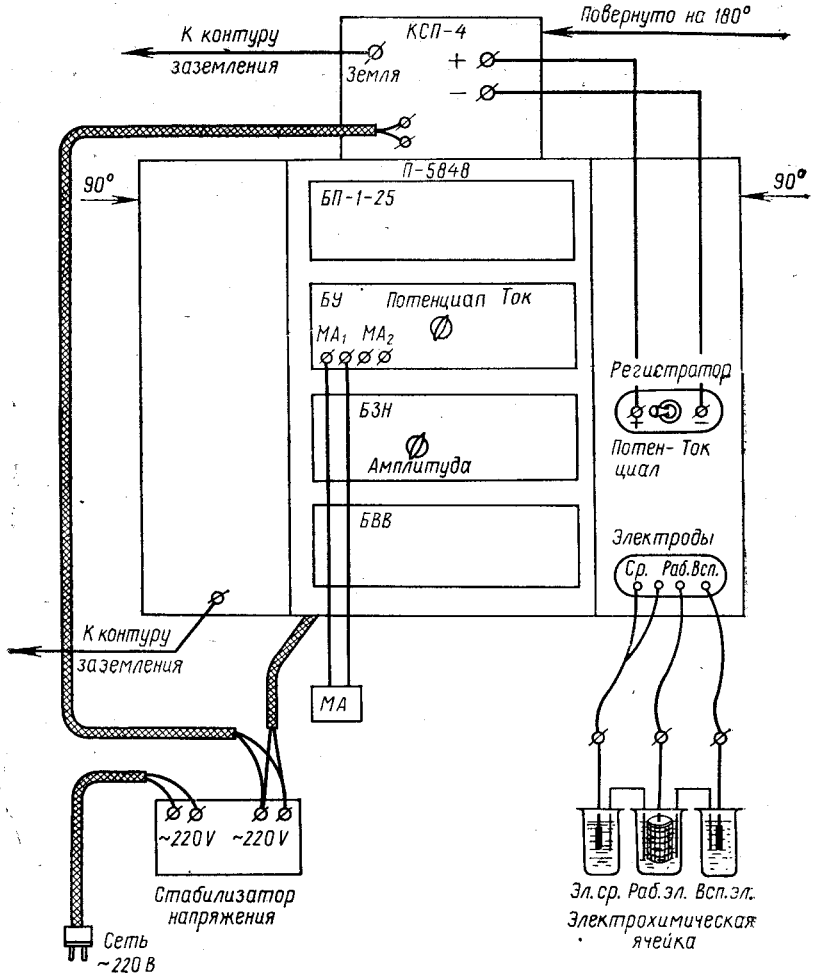


Рис. 2.39 Схема потенциостатической кулонометрической установки

состоит из 4-х взаимосвязанных блоков, работающих в комплексе с электрохимической ячейкой, самопишущим прибором — потенциометром и миллиамперметром. Схема приведена на рис. 2.39. БЗН — блок задающих напряжений — вырабатывает задающие начальные постоянные напряжения, БУ — блок усиления — обеспечивает необходимое напряжение и ток поляризации рабочего электрода, БП-1-25 — блок питания, ББВ — блок высокоомного вольтметра — обеспечивает возможность регистрации потенциала рабочего электрода. КСП-4 — электронный автоматический самопишущий потенциометр — предназначен для регистрации тока поляризации или потенциала рабочего электрода. Электромагнитный стабилизатор напряжения предназначен для стабилизации питающего напряжения потенциостата. Правила работы на потенциостате и указания по мерам безопасности изложены в инструкции, прилагаемой к прибору.

Работа 1. Определение ионов Fe^{2+}

Для проведения определения методом потенциостатической кулонометрии предварительно снимают поляризационные кривые (зависимость ток — потенциал) в растворе фона в отсутствие и в присутствии анализируемого вещества. По поляризационной кривой находят область потенциалов, в которой достигается предельный ток определяемого вещества. Потенциал рабочего электрода следует выбирать в этой области, обычно на середине площадки предельного тока.

Потенциостатическое определение Fe^{2+} основано на его электроокислении в кислых растворах до Fe^{3+} при контролируемом потенциале платинового рабочего электрода (+0,95 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения):

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \quad \text{на электроде.}$$

Приборы и реактивы

Потенциостат П-5848.

Рабочий электрод — платиновая пластина размером 1×1 см для снятия поляризационной кривой и платиновая сетка для проведения потенциостатического определения.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Хлорсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 2 мл.

Раствор H_2SO_4, 1 *М.*

Анализируемый раствор соли двухвалентного железа, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Установку включают согласно инструкции. Исследуемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В ячейку вводят 40 мл раствора H_2SO_4 и 2 мл исследуемого раствора Fe^{2+}, погружают платиновый электрод и соединяют ячейку электролитическими ключами с камерами вспомогательного электрода и электрода сравнения. Все электроды подсоединяют к соответствующим клеммам потенциостата как показано на рис. 2.39. Снимают анодную поляризационную кривую, начиная запись от начального равновесного потенциала.

Равновесный потенциал измеряют по высокоомному вольтметру блока ББВ, для чего включают ячейку, предварительно установив тумблеры «регистратор» на правой стенке потенциостата в положение «потенциал», «род работы» на блоке БУ в положение «ток» и «амплитуда» на блоке БЗН в положение 0. По полученной кривой $I=f(E)$ выбирают потенциал рабочего электрода, при котором далее потенциостатически определяют Fe^{2+}.

Предварительно проводят электролиз фонового раствора. Для этого в электрохимическую ячейку вносят стержень магнитной мешалки и 40 мл раствора H_2SO_4. Рабочий электрод погружа-

ют в раствор так, чтобы оставался минимальный зазор между дном ячейки и электродом для свободного перемешивания. Подсоединяют электроды, включают магнитную мешалку.

На источнике начального напряжения блока БЗН потенциостата устанавливают выбранный потенциал рабочего электрода и включают выходное напряжение, как указано в инструкции к прибору. В течение 15 мин проводят электролиз фона. Затем отключают ячейку. Быстро вводят пипеткой в ячейку 0,5 мл анализируемого раствора, включают регистрирующее устройство (блок КСП-4) и ячейку. В течение 5—7 мин измеряют ток, останавливают диаграммную ленту и отключают ячейку.

Повторяют определение Fe^{2+} в новой порции фонового раствора. По окончании работы отключить прибор в порядке, описанном в инструкции.

Аккуратно отрезают часть диаграммной ленты с записью кривых ток — время. По ширине диаграммной ленты расположена ось ординат, по которой откладывают силу тока (в мкА). При этом ширина ленты соответствует току, заданному на блоке БУ диапазона тока. По оси абсцисс откладывают время (в с) в соответствии со скоростью диаграммной ленты. Начало осей координат (нулевая точка) должно располагаться с правой стороны диаграммной ленты.

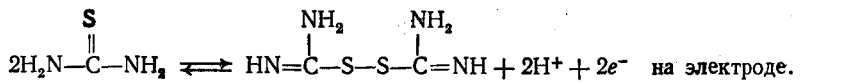
Расчет количества электричества проводят по способу Мак-Невина и Бейкера. По графику $I_t=f(t)$ находят значения I_t, соответствующие времени: 15, 30, 60 с и далее через каждые 60 с (всего 8—10 точек). Данные записывают в таблицу:

t, с	I_t, мкА	$\lg I_t$

По полученным данным строят график зависимости $\lg I_t=f(t)$, по которому находят значение I_0 (см. рис. 2.38). Затем для трех произвольных точек (t, I_t) рассчитывают значения k' [см. (2.26)] и берут среднюю величину. Далее рассчитывают количество электричества Q и содержание железа по формуле Фарадея.

Работа 2. Определение тиокарбамида

Потенциостатическое определение тиокарбамида основано на его электроокислении в кислых растворах до дисульфида при контролируемом потенциале платинового электрода (+0,85 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения):



Приборы и реактивы

Приборы — см. работу 1.

Раствор H_2SO_4, 0,5 *М.*
Раствор K_2SO_4, 10%-ный.
Анализируемый раствор тиокарбамида, $\approx 10^{-2}$ *М.*

Выполнение работы. Установку включают согласно инструкции. Исследуемый раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В ячейку вводят фоновый раствор (15 мл раствора K_2SO_4 и 15 мл раствора H_2SO_4) и 2 мл раствора тиокарбамида, погружают платиновый электрод и соединяют ячейку электролитическими ключами с камерами вспомогательного электрода и электрода сравнения. Снимают анодную поляризационную кривую, начиная запись от равновесного потенциала, как описано в работе 1 данного раздела. По полученной кривой $I=f(E)$ выбирают потенциал рабочего электрода, при котором проводят далее потенциостатическое определение тиокарбамида.

В электрохимическую ячейку вводят стержень магнитной мешалки и фоновый раствор, подсоединяют электроды к соответствующим клеммам потенциостата, включают магнитную мешалку. На источнике начального напряжения блока БЗН потенциостата устанавливают выбранный потенциал рабочего электрода, проводят предэлектролиз фонового раствора 15 мин и продолжают анализ как описано в работе 1.

Количество электричества и содержание тиокарбамида рассчитывают, как описано в предыдущей работе.

2.7. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЯ

Электрогравиметрия основана на использовании процесса электролиза. Наложение внешнего напряжения на электроды электрохимической ячейки приводит к определенным электрохимическим реакциям при прохождении тока. Проходящий ток линейно зависит от разности $E_{вн}$—$E_{эл}$ и подчиняется закону Ома:

$$I=(E_{вн}-E_{эл})/R, \qquad (2.29)$$

где $E_{вн}$ — э. д. с. внешнего источника тока; $E_{эл}=E_а-E_к$ — э. д. с. элемента, равная разности потенциалов анода и катода; R — общее сопротивление электрохимического элемента.

Общее уравнение при наложении внешнего напряжения для любого реального процесса электролиза имеет вид:

$$E_{вн}=E_а-E_к+IR=E_{эл}+IR, \qquad (2.30)$$

т. е. $E_{вн}$ должно превышать $E_{эл}$ на величину IR, чтобы преодолеть омическое падение напряжения в ячейке. В действительности, наложенное внешнее напряжение должно быть больше напряжения, необходимого для преодоления омического падения напряжения, так как существует градиент концентраций у поверхности электродов, а процессы переноса электронов протекают с конечной скоростью из-за энергетического барьера, который нужно преодолеть при переносе электрона на поверхность электрода.

При электролизе составляющие $E_{вн}$ изменяются во времени. Если $E_{вн}$ поддерживать постоянным, сопротивление ячейки в течение электролиза будет увеличиваться, а ток уменьшаться по мере расхода реагирующих частиц. При этом омическое падение напряжения IR изменяется и, следовательно, изменяются потенциалы анода и катода. Для того чтобы поддерживать ток постоянным, необходимо непрерывно увеличивать наложенное напряжение по мере изменения сопротивления, но при любом изменении наложенного напряжения изменяются также анодный и катодный потенциалы. Электролиз при постоянном $E_{вн}$ обеспечивает бóльшую селективность, чем электролиз при постоянном токе, так как $E_{вн}$ может поддерживаться достаточно малым. Однако при этом ток электролиза будет мал и время электролиза окажется продолжительным. Применение электролиза с контролируемым потенциалом рабочего электрода обеспечивает не только селективность, но и наибольший возможный в условиях данного эксперимента ток электролиза. Постоянный потенциал рабочего электрода поддерживают с помощью потенциостатов.

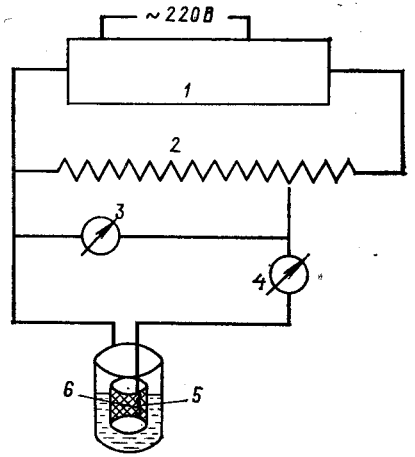
Электролиз иногда можно осуществить без наложения внешнего напряжения. Электрический ток в данном случае возникает за счет энергии гальванического элемента, состоящего из платинового катода и анода из металла, подобранного таким образом, чтобы при погружении в исследуемый раствор возникла разность потенциалов. Например, если в раствор $CuSO_4$ погрузить платиновый и цинковый электроды, то при замыкании цепи медь будет выделяться на платиновом катоде, а цинковый анод — растворяться:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu.$$

До установления равновесия практически вся медь будет количественно выделена из раствора. Этот метод называют методом внутреннего электролиза. Он прост в выполнении, так как не требует внешнего источника тока, и селективен.

Электрогравиметрический метод анализа заключается в выделении определяемого элемента в виде металла на предварительно взвешенном катоде, после чего электрод с осадком взвешивают и по разности массы находят массу металла. Некоторые вещества могут окисляться на платиновом аноде с образованием плотного осадка оксида, например Pb^{2+} до PbO_2. Электролиз можно использовать также для разделения ионов. Методы анализа, основанные на электроосаждении как и другие гравиметрические методы, должны удовлетворять определенным требованиям: определяемое вещество должно выделяться количественно, полученный осадок должен быть чистым (соосаждение примесей должно быть минимальным), мелкозернистым и плотно сцепленным с поверхностью электрода (чтобы последующие операции промывания, высушивания и взвешивания не вызвали потери осадка). Для получения осадков, удовлетворяющих этим требованиям, необходимо регулировать плотность

Рис. 2.40. Схема установки для электроосаждения металлов:
1 — источник постоянного тока; *2* — реостат; *3* — вольтметр; *4* — амперметр; *5* — катод; *6* — анод



тока, состав и температуру раствора, поверхность и материал электрода, скорость перемешивания.

Установка для электроосаждения металлов, схема которой представлена на рис. 2.40, состоит из источника постоянного тока *1*, реостата *2*, позволяющего изменять налагаемое напряжение, вольтметра *3* и амперметра *4* для контролирования напряжения и тока, электролизера. Электролизер представляет собой стакан, в который наливают исследуемый раствор и опускают два электрода: большой катод в виде металлической сетки *5* и меньшего размера анод в виде платиновой сетки или спирали *6*. Раствор необходимо энергично перемешивать в процессе электролиза магнитной мешалкой.

Работа 1. Разделение и определение меди и цинка

Определение основано на электроосаждении меди на катоде из азотнокислого раствора:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$$

и взвешивании полученного осадка. После отделения меди ионы цинка определяют потенциометрическим титрованием исследуемого раствора стандартным раствором NaOH в водно-ацетоновой среде (1 : 2). При этом наблюдаются два скачка потенциалов, первый из которых соответствует оттитровыванию сильной кислоты, присутствующей в растворе, а второй — оттитровыванию цинка:

$$HNO_3 + NaOH \rightleftarrows NaNO_3 + H_2O$$
$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2NaNO_3$$

Приборы и реактивы

Установка для электроосаждения металлов.
Потенциометр: pH-метр — милливольтметр pH=121.
Магнитная мешалка.
Аналитические весы.
Электроды для электролиза: катод и анод — платиновые цилиндрические сетки.
Стеклянный индикаторный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Мерная колба вместимостью 250 мл.
Микробюретка вместимостью 2 мл.
Пипетки вместимостью 10 и 50 мл.

Стаканы вместимостью 100 мл.
Раствор HNO_3, (1 : 1) и 2 *М*.
Раствор NaOH, 0,1 *М* и 25%-ный.
Этиловый спирт.
Ацетон.
Анализируемый раствор смеси солей меди и цинка, ≈0,1 *М*.

Выполнение работы. Определение меди. Поверхности катода и анода предварительно очищают, погружая в раствор HNO_3 (1 : 1) (под тягой), после чего их тщательно промывают дистиллированной водой. Катод ополаскивают этиловым спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 110 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Катод и анод закрепляют в электродержателях, присоединяя к источнику тока соответственно полюсам. В электролизер помещают анализируемый раствор, добавляют 1 мл 2 *М* раствора HNO_3, погружают в него электроды и разбавляют исследуемый раствор таким количеством дистиллированной воды, чтобы часть катода (5—7 мм) выступала над поверхностью раствора. Это необходимо для проверки в дальнейшем полноты осаждения меди. Электроды не должны касаться друг друга, а также дна и стенок стакана. Включают магнитную мешалку и регулируют перемешивание раствора. Включают ток и проводят электролиз 35—40 мин, контролируя напряжение (2—2,5 В) или ток (1—0,5 А) по прибору. По мере осаждения меди катод окрашивается в красный цвет, а раствор постепенно обесцвечивается. Затем для проверки полноты осаждения меди приливают в электролизер 10—15 мл дистиллированной воды. Если через 10 мин на вновь погруженной поверхности катода не наблюдается дальнейшего выделения меди, электролиз заканчивают. В противном случае электролиз продолжают еще 10—15 мин.

По окончании электролиза, не выключая ток, извлекают электроды из раствора, поднимая осторожно электрододержатель, и промывают электроды струей дистиллированной воды над стаканом с исследуемым раствором. Промывание электродов под током необходимо во избежание химического растворения выделенной меди. Выключают ток, ополаскивают катод этиловым спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 110 °С охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Содержание меди в исследуемом растворе определяют по разности между массой катода с осадком и массой чистого катода.

Определение цинка методом потенциометрического титрования. После электроотделения Cu^{2+} раствор из электролизера количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть полученного раствора в стакан для титрования, прибавляют 20 мл ацетона, опускают в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения, включают магнитную мешалку и потенциометр. Титруют 0,1 *М* раствором NaOH порциями по 0,1 мл, записывая показания потенциометра по шкале потенциалов (мВ). Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов.

Строят кривые потенциометрического титрования (интегральную и дифференциальную, см. разд. 2.3), по которым находят конечные точки титрования азотной кислоты (V_1) и суммы HNO_3+Zn^{2+} (V_2). Разность объемов титранта (V_2-V_1) соответствует содержанию ионов цинка в исследуемом растворе. Содержание Zn^{2+} рассчитывают по формуле:

$$g_{Zn^{2+}} = c_{NaOH}(V_2 - V_1) A_{Zn^{2+}} f_{экв Zn^{2+}} V_к / 1000 V_п.$$

Определение цинка на платиновом катоде, предварительно покрытом медью. После отделения меди электролизом, как описано выше, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доливают до метки дистиллированную воду. Отбирают 50 мл раствора в электролизер, добавляют 25%-ный раствор NaOH в количестве, необходимом для растворения гидроксида цинка, и еще 5 мл избытка щелочи. Осаждение проводят на взвешенном омедненном платиновом катоде, проверяют полноту осаждения и промывают электроды, как описано выше. Катод ополаскивают этиловым спиртом, высушивают при 110 °С в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Содержание цинка вычисляют по формуле:

$$g_{Zn} = (m_1 - m_2) V_к / V_п.$$

Работа 2. Разделение и определение меди и никеля

Разделение меди и никеля основано на электроосаждении меди на катоде из азотнокислого раствора. В этих условиях никель не мешает определению меди, так как ионы водорода и нитрата восстанавливаются легче ионов никеля. После отделения меди никель осаждают из аммиачного раствора на омедненном катоде, использованном ранее для выделения меди. На катоде последовательно проходят реакции:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu,$$
$$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni + 6NH_3.$$

Приборы и реактивы
Установка для электроосаждения металлов.
Магнитная мешалка.
Аналитические весы.
Электроды: катод — медная цилиндрическая сетка, анод — платиновая цилиндрическая сетка.
Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.
Раствор HNO_3, (1 : 1) и 2 *М*.
Раствор H_2SO_4, 2 *М*.
Раствор $NH_3 \cdot H_2O$, концентрированный.
Этиловый спирт.
Анализируемый раствор смеси солей меди и никеля, ≈0,1 *М*.

Выполнение работы. Определение меди проводят как описано в предыдущей работе. Раствор и промывные воды сохраняют для определения в них никеля. Омедненный электрод используют в дальнейшем для осаждения никеля.

К раствору и промывным водам, содержащим ионы никеля, добавляют 4 мл раствора H_2SO_4 и упаривают до выделения паров. Охлаждают, осторожно приливают дистиллированную воду до объема раствора 100 мл и добавляют 15 мл концентрированного раствора $NH_3 \cdot H_2O$. Выделяют никель на катоде, использованном ранее для выделения меди, согласно указаниям, данным в предыдущей работе для выделения меди. Взвешивают электрод с осадком меди и никеля и по разности между массой катода с медью и никелем и массой омедненного катода находят содержание никеля в растворе.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Агасян П. К., Хамракулов Т. К.* Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984, 167 с.
2. *Бейтс Р. Г.* Определение pH. Теория и практика: Пер. с англ./Под ред. акад. Б. П. Никольского и акад. М. М. Шульца. 2-е изд. Л.: Химия, 1972. 398 с.
3. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии: Пер. с чешск./Под ред. С. Г. Майрановского. М.: Мир, 1965. 559 с.
4. *Заринский В. А., Ермаков В. И.* Высокочастотный химический анализ. Применение токов высокой частоты в аналитических и физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1970. 200 с.
5. *Зозуля А. П.* Кулонометрический анализ. Л.: Химия, 1968. 160 с.
6. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами: Пер. с нем./Под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1980. 283 с.
7. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1977. Кн. 3. 488 с.
8. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
9. *Ляликов Ю. С.* Физико-химические методы анализа. 5-е изд. М.: Химия, 1974. 536 с.
10. *Никольский Б. П., Матерова Е. А.* Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
11. *Речниц Г. А.* Электроанализ при контролируемом потенциале. Л.: Химия, 1967. 102 с.
12. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. Пер. с англ./Под ред. чл.-корр. АН СССР Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1979, Кн. 1, 2. 918 с.
13. *Сонгина О. А., Захаров В. А.* Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979. 304 с.
14. *Худякова Т. А., Крешков А. П.* Теория и практика кондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.

ГЛАВА 3

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Среди химических, физических и физико-химических методов анализа, используемых для разделения, анализа, исследования свойств индивидуальных химических соединений, видное место занимают хроматографические методы.

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительной особенностью хроматографических методов является их универсальность, т. е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций. Методы особенно ценны тем, что позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить качественный и количественный анализ исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография — один из основных методов контроля окружающей среды.

Возникновение хроматографии как научного метода связано с именем М. С. Цвета (1872—1919), который в 1903 г. осуществил разделение смеси растительных пигментов и заложил теоретические основы хроматографии.

Хроматографические методы разделения веществ основаны на сорбционных процессах. Здесь под сорбцией понимается поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Обратный процесс называют десорбцией. Сорбция — общее понятие, включающее в себя адсорбцию (поглощение на поверхности фазы) и абсорбцию (поглощение в объеме фазы).

Сорбцию можно осуществить двояко: в статических или динамических условиях. Статическая сорбция (статика сорбции) — сорбционный процесс, протекающий при относительном покое обеих фаз и завершающийся установлением равновесного распределения вещества между фазами. Динамическая сорбция (динамика сорбции) — сорбционный процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Явления динамики сорбции лежат в основе хроматографических методов разделения смесей веществ. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорби-

Таблица 3.1. Классификация хроматографических методов

Вид хроматографии	Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Доминирующий механизм разделения	Техника выполнения анализа
Газовая хроматография				
газоадсорбционная хроматография	Твердое тело	Газ	Адсорбция	Колоночная
газожидкостная хроматография	Жидкость на носителе	»	Распределение (растворение)	»
Жидкостная хроматография				
твердо-жидкостная	Твердое тело	Жидкость	Адсорбция	»
жидко-жидкостная	Жидкость на носителе	»	Распределение	Колоночная, плоскостная
ионообменная хроматография	Твердое тело	»	Обмен ионов	То же
гель-проникающая	Жидкость в порах геля	»	Диффузия молекул	»
осадочная хроматография	Твердое тело	»	Образование малорастворимых соединений	»
комплексообразовательная	Жидкость на носителе	»	Образование комплексных соединений	»
окислительно-восстановительная	Твердая	Жидкая	Реакция окисления — восстановления	»

руемости. В отличие от некоторых других видов разделения характерной особенностью хроматографических методов является многократность повторения процессов сорбции и десорбции в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения. Следовательно, хроматография — это динамический сорбционный способ разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая неподвижна, и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

При классификации различных хроматографических методов следует учитывать природу подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия между фазой и разделяемыми веществами и технику эксперимента (табл. 3.1).

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в одной определенной форме в неподвижной фазе (c_1) и концентрации вещества в той же форме в подвижной фазе (c_2):

$$K_{\text{распред}} = c_1/c_2.$$

В хроматографии определяемое вещество может присутствовать не только в одной форме. В этом случае применяют коэффициент распределения K_D, отражающий равновесное распределение вещества A:

$$K_D = c_{A_{\text{неп}}}/c_{A_{\text{п}}},$$

где $c_{A_{\text{неп}}}$, $c_{A\ \text{п}}$ — общая аналитическая концентрация (или количество) всех форм вещества A соответственно в неподвижной и подвижной фазах.

Коэффициент распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, pH, концентрации и ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

Скорость движения зоны данного вещества обратно пропорциональна K_D. При больших значениях K_D бóльшая часть вещества находится в неподвижной фазе и перемещается медленно. Если K_D мало, то вещество быстро продвигается по колонке с подвижной фазой. Два любых вещества с различными K_D будут перемещаться с разными скоростями, что является определяющим фактором хроматографического разделения.

Параметры хроматограммы. Если на выходе из слоя сорбента регистрировать изменение во времени (или объеме подвижной фазы) какого-либо свойства потока подвижной фазы, то на ленте регистратора запишется выходная хроматографическая кривая — хроматограмма (рис. 3.1). Параметры выходной кривой, называемые параметрами удерживания, могут служить средством выражения результатов хроматографического разделения смеси веществ.

Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется временем удерживания t_R. Это — расстояние на хроматограмме от момента введения вещества в слой сорбента до момента появления на выходе из слоя сорбента вещества в максимальной концентрации в потоке подвижной фазы. Объем подвижной фазы, прошедший при этом через слой сорбента, называют объемом удерживания V_R:

$$V_R = t_R v, \qquad (3.1)$$

где v — объемная скорость подвижной фазы.

Символами t_{R_0} (V_{R_0}) обозначают время (объем) удерживания несорбирующегося компонента.

Высота выходной кривой (пика) h — это перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Нулевая ли-

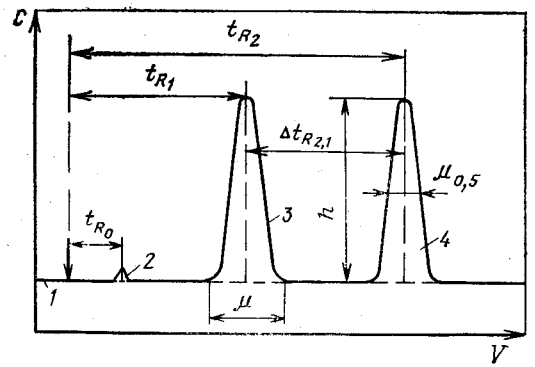


Рис. 3.1. Дифференциальная хроматограмма:
1 — нулевая линия; *2* — пик несорбирующегося компонента; *3, 4* — пики определяемых компонентов

ния — часть хроматограммы, полученная при регистрации сигнала детектора во время выхода из колонки чистой подвижной фазы. Ширина пика μ — отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к кривой в точках перегиба, или расстояние между точками контура пика на середине высоты $\mu_{0,5}$.

Эффективность хроматографического разделения. В процессе хроматографирования вещество, перемещаясь вдоль слоя сорбента, распределяется между подвижной и неподвижной фазами. При этом зона вещества размывается. Чем больше размывание зон двух соседних компонентов, тем труднее их разделить.

Мерой размывания хроматографической зоны является высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ или *H*).

Для колоночной хроматографии число теоретических тарелок *N* рассчитывают по формулам

$$N = 5{,}54\,(t_R/\mu_{0,5})^2; \qquad (3.2)$$

$$N = 16\,(t_R/\mu)^2. \qquad (3.3)$$

ВЭТТ рассчитывают по формуле

$$\text{ВЭТТ} = L/N, \qquad (3.4)$$

где *L* — длина колонки, мм.

Чем меньше ВЭТТ, тем эффективнее работает колонка, тем более узкими становятся пики на хроматограмме.

Критерии оценки разделения. Для количественной оценки хроматографического разделения используют критерии, характеризующие качество разделения в зависимости от параметров опыта — природы сорбента, температуры хроматографирования и т. д. К ним относят степень (фактор) разделения α, критерий селективности K_c, критерий разделения *R*. Степень разделения α характеризует относительное удерживание компонентов разделяемой смеси и селективность выбранной неподвижной фазы, α рассчитывают по формуле

$$\alpha = (V_{R_2} - V_{R_0})/(V_{R_1} - V_{R_0}) = (t_{R_2} - t_{R_0})/(t_{R_1} - t_{R_0}) = K_{D_2}/K_{D_1}. \qquad (3.5)$$

Степень разделения α изменяется от 1 до ∞.

Критерий селективности K_c характеризует избирательность сорбента, его рассчитывают по формуле:

$$K_c = (V_{R_2} - V_{R_1})/(V_{R_2} + V_{R_1}) = (t_{R_2} - t_{R_1})/(t_{R_2} + t_{R_1}). \qquad (3.6)$$

Критерий K_c изменяется от 0 до 1. При $K_c = 0{,}4$ происходит полное разделение компонентов.

Критерий разделения *R* учитывает действие на полноту разделения эффективности колонки и селективности сорбента. Его рассчитывают по формуле

$$R = 2\Delta t_{R_{2,1}}/(\mu_1 + \mu_2). \qquad (3.7)$$

Критерий разделения *R* может принимать значения от 0 до ∞. При $R = 1$ происходит полное разделение компонентов.

3.1. ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ГЖХ)

В газожидкостной хроматографии подвижной фазой является газ или пар, а неподвижной служит слой жидкости, нанесенный на инертный твердый носитель. Метод позволяет анализировать смеси газов, низко- и высококипящих органических и неорганических смесей. Это могут быть углеводороды с числом атомов углерода в молекуле до 100, компоненты пищевых продуктов, сточные воды, пестициды. Метод газожидкостной хроматографии используют для анализа нелетучих веществ путем определения продуктов их пиролиза для анализа смесей изомеров.

При выборе оптимальных условий хроматографирования руководствуются определенными требованиями к газу-носителю и хроматографической системе. Одним из важнейших параметров хроматографирования является скорость потока газа-носителя.

Ван-Деемтер с сотр. вывел уравнение, связывающее высоту, эквивалентную теоретической тарелке *H*, со скоростью газа-носителя *v*:

$$H = A + B/v + Cv,$$

где *A*, *B*, *C* — эмпирические константы, учитывающие влияние на хроматографический процесс вихревой и молекулярной диффузии и скорости массообмена соответственно.

График зависимости *H* от *v* представлен на рис. 3.2. Область оптимальных скоростей потока газа-носителя соответствует минимальному значению *H*. При этом наблюдается наибольшая эффективность хроматографирования.

Температурный режим хроматографирования обусловлен температурами испарителя, термостата колонок и термостата детектора. Температуру термостата испарителя устанавливают на 20—30 °С выше температуры кипения самого высококипящего вещества в смеси для обеспечения мгновенного испарения всех

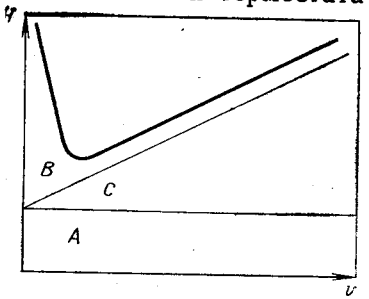


Рис. 3.2. Зависимость ВЭТТ от скорости газа-носителя

компонентов смеси. Однако температура испарителя не должна вызывать разложение образца. Температуру хроматографической колонки поддерживают приблизительно наполовину ниже температуры самого высококипящего вещества в смеси для обеспечения актов сорбции и десорбции. Однако, если определяемые вещества имеют достаточно широкий интервал температур кипения, разделение компонентов проводят в условиях программированного нагрева термостата колонок. Температура термостата детектора во избежание конденсации пробы в камерах детектора должна быть на 20 °С выше температуры кипения самого высококипящего вещества в смеси.

Качественный газохроматографический анализ. В газовой хроматографии параметры удерживания какого-либо соединения в смеси при определенных условиях характеризуют природу этого соединения, поэтому параметры удерживания могут быть использованы для целей идентификации.

В качестве параметров для целей идентификации чаще всего используют время удерживания t_R, удерживаемый объем V_R, логарифмический индекс удерживания I. Логарифмический индекс удерживания рассчитывают по формуле:

$$I = 100\frac{\lg t_{R_i} - \lg t_{R_n}}{\lg t_{R_{n+1}} - \lg t_{R_n}} + 100n, \qquad (3.8)$$

где t_{R_i}, t_{R_n} и $t_{R_{n+1}}$ — времена удерживания вещества, нормальных парафинов с числом углеродных атомов в молекуле n и $n+1$.

Необходимо, чтобы $t_{R_n} < t_{R_i} < t_{R_{n+1}}$

В практике качественного газохроматографического анализа используют следующие способы идентификации компонентов: 1) сравнение параметров удерживания неизвестного вещества и эталонного соединения при идентичных условиях хроматографирования; 2) применение графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания и физико-химическими свойствами веществ (молекулярной массой, температурой кипения, числом углеродных атомов или функциональных групп и т. д.); 3) сочетание газовой хроматографии с другими инструментальными методами; 4) применение селективных детекторов.

Количественный газохроматографический анализ. Количественный газохроматографический анализ основан на допущении, что площади пиков (или высоты), соответствующие индивидуальным соединениям на хроматограмме, пропорциональны их количеству или концентрации.

Площади пиков S на хроматограмме измеряют различными способами в зависимости от размеров, симметричности и полноты разделения пиков. Чаще всего площадь пика определяют по следующим формулам:

$$S = (1/2)\,h\mu; \qquad (3.9)$$

$$S = h\mu_{0,5}. \qquad (3.10)$$

Можно измерить площадь пика при помощи планиметра, взвешиванием вырезанных пиков, при помощи интеграторов площади пиков.

Способы количественной оценки хроматограмм. 1. Метод абсолютной калибровки: по результатам серии анализов строят график зависимости параметра пика (площади или высоты) от содержания вещества в пробе g_i (в г).

Абсолютный коэффициент чувствительности i-того компонента $K_{iS} = g_i/S_i$ г/см^2 ($K_{ih} = g_i/h_i$ г/см) называют калибровочным коэффициентом. Содержание i-того компонента (в %) рассчитывают по формуле:

$$X_i = g_i\,100/\theta_i = (K_{iS}S_i/\theta_i)\,100; \qquad X_i = (K_{ih}h_i/\theta_i)\,100 \qquad (3.11)$$

или (в г/л)

$$X_i = 1000g_i/V_i \qquad (3.12)$$

где θ_i — масса хроматографируемой пробы, г; V_i — объем хроматографируемой пробы, мл.

2. Метод внутреннего стандарта: анализируют смесь неизвестного количественного состава, в которую введено известное количество не содержащегося в ней вещества — внутреннего стандарта. Внутренний стандарт должен быть инертен по отношению к компонентам анализируемой смеси, стабильным при температуре опыта, физико-химические свойства его должны быть близки к свойствам большинства компонентов анализируемой смеси.

Содержание i-того компонента (в %) рассчитывают по формуле:

$$X_i = K_{iS}S_i\,100r/(K_{ст}S_{ст}); \qquad X_i = K_{ih}h_i\,100r/(K_{ст}h_{ст}), \qquad (3.13)$$

где $K_{ст}$, $S_{ст}$, $h_{ст}$ — калибровочный коэффициент, площадь и высота пика стандарта; r — отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемого вещества.

Методы абсолютной калибровки и внутреннего стандарта применяют для определения отдельных компонентов как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов, так и в не полностью идентифицированных смесях.

3. Метод нормировки основан на том, что сумму площадей (высот) всех пиков на хроматограмме принимают за 100%. Содержание i-того компонента (в %) рассчитывают по формуле:

$$X_i = S_i \cdot 100 \Big/ \sum_{n=1}^{n=t} S_i; \qquad X_i = h_i \cdot 100 \Big/ \sum_{n=1}^{n=i} h_i \qquad (3.14)$$

или с учетом калибровочных коэффициентов:

$$X_i = K_{iS}S_i \cdot 100 \Big/ \sum_{n=1}^{n=i} K_{iS}S_i; \qquad X_i = K_{ih}h_i \cdot 100 \Big/ \sum_{n=1}^{n=i} K_{ih}h_i \qquad (3.15)$$

Метод внутренней нормировки применяют для определения компонентов анализируемой смеси только при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов.

Калибровочные коэффициенты. Для учета различия в чувствительности детектора для каждого компонента находят калибровочные коэффициенты. Калибровку проводят по результатам хроматографирования бинарной смеси, составленной из i-того компонента и стандарта, калибровочный коэффициент которого принимают равным 1. Калибровочные коэффициенты рассчитывают по формулам:

$$K_{ih} = h_{ст}c_i/h_i c_{ст}; \qquad K_{iS} = S_{ст}c_i/S_i c_{ст}.$$

Аппаратура. Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис. 3.3. Подвижная фаза (газ-носитель) непрерывно подается из баллона *1* через редуктор *2* в хроматографическую установку. Анализируемую пробу вводят дозатором *4* либо в поток газа-носителя, либо через резиновую мембрану в испаритель *3*. Из испарителя проба переносится газовым потоком в хроматографическую колонку *5*. Изменение состава выходящей из колонки смеси фиксируется детектором *7* и записывается на ленте регистратора *9*. Хроматографическая колонка и детектор помещены в термостаты *6* и *8*. Дозатор предназначен для введения точного количества образца пробы в хроматограф. В качестве дозатора используют специальное дозирующее устройство или микрошприц. Объем вводимой пробы 0,1 мкл — 0,1 мл для жидких и 0,5—20 мл для газообразных проб.

Колонки, применяемые в газовой хроматографии, могут быть прямые, W-, U-образные или в форме спирали; стеклянные, металлические или пластмассовые. Обычно длина колонок, заполненных твердым носителем, составляет 1—10 м, диаметр колонок — 3—5 мм.

Детектор хроматографа — прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси (газ-носитель — компонент пробы) для определения количественных показателей с целью расчета состава анализируемой смеси и обеспечения идентификации компонентов. Выбор детектора определяется следующими основными требованиями: высокой чувствительностью к хроматографируемым компонентам, малой инерционностью, линейностью зависимости сигнала от количества пробы, воспроизводимостью и стабильностью показаний, простотой устройства, удобством использования, доступностью.

В практике газовой хроматографии широко применяют детектор, основанный на измерении теплопроводности газа (ДТП),

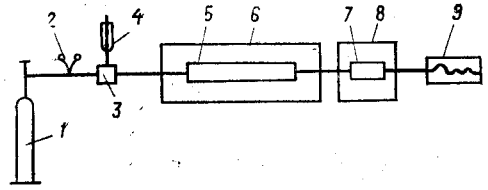


Рис. 3.3. Принципиальная схема газового хроматографа:
1 — баллон с газом-носителем; *2* — редуктор; *3* — испаритель; *4* — микрошприц; *5* — хроматографическая колонка; *6, 8* — термостаты; *7* — детектор; *9* — регистратор (самописец)

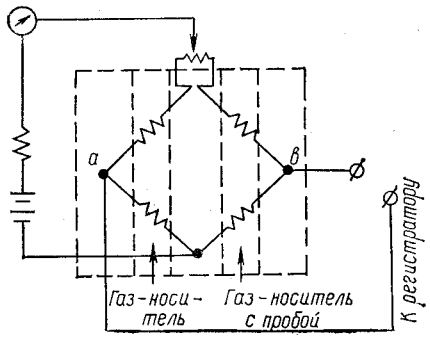


Рис. 3.4. Схема измерительного моста детектора по теплопроводности

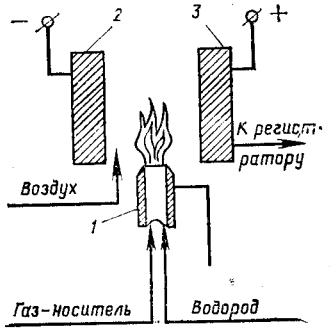


Рис. 3 5. Схема пламенно-ионизационного детектора:
1 — горелка; *2, 3* — электроды

и пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Принцип работы детектора по теплопроводности основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды. На рис. 3.4 показана схема измерительного моста детектора по теплопроводности. Плечи моста, представляющие собой металлические нити, изготавливаемые из материала, электрическое сопротивление которого значительно зависит от температуры, в сравнительной и рабочей ячейках нагреваются постоянным электрическим током от батареи. От нитей происходит интенсивная теплоотдача газу. Температура нитей, а следовательно, и сопротивление зависят от природы газа. Если через обе ячейки проходит газ одинакового состава, то выходной сигнал моста равен нулю. При изменении состава потока через одну из ячеек меняются характер теплоотдачи и температура соответствующего плеча, а следовательно, и сопротивление. Нарушается электрическое равновесие, между точками a и b возникает разность потенциалов, не компенсирующаяся дополнительным сопротивлением R. Эта разность регистрируется в виде сигнала, который усиливается и записывается регистратором в виде пика.

Схема пламенно-ионизационного детектора приведена на рис. 3.5. Газ-носитель смешивают с водородом и подают к соплу горелки *1*. К горелке поступает также очищенный воздух или кислород. Горение происходит между двумя электродами *2, 3*. Под воздействием пламени в газе образуются радикалы и свободные электроны. При попадании в пламя анализируемого вещества скорость образования ионов сильно увеличивается, появляется ток сигнала детектора, который усиливается и подается к регистратору.

Для работы обычно применяют хроматографы следующих марок: ЛХМ-8МД, ЛХМ-72, Цвет-100, Цвет-110.

Работа 1. Определение жидких хлорметанов в их смеси

Вариант 1

Проводят разделение и количественное определение ди-, три- и тетрахлорметанов и статистическую обработку результатов анализа. При хроматографировании смеси жидких хлорметанов первым из колонки выходит дихлорметан, вторым — трихлорметан, третьим — тетрахлорметан.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности (ДТП).
Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.
Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм; неподвижная жидкая фаза — полиорганофторсилоксан СКТФТ-50 (15% от массы твердого носителя).
Микрошприц вместимостью 1 мкл.
Баллон с сжатым гелием.
Секундомер.
Пенный расходомер газа-носителя.
Анализируемый раствор: смесь жидких хлорметанов.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок 50 °С, температуру термостата детектора 110 °С, температуру испарителя 110 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 45 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 130 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл анализируемого раствора. Проводят семь параллельных анализов. Содержание каждого из компонентов смеси (X_i) определяют по площадям пиков по формуле (3.9) или (3.10), методом нормировки — по формуле (3.14). Результаты расчетов семи параллельных анализов вносят в таблицу. Для оценки используемого метода проводят статистическую обработку результатов анализа:

№ пробы	X_i	$d=X_i-\overline{X}$	d^2
1			
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
7			
$n=7$			

Рассчитывают средний результат $\overline{X}=\Sigma X_i/n$ и стандартное отклонение отдельного результата:

$$s=\sqrt{\sum d^2/(n-1)}.$$

По правилам статистической обработки должно сохраняться неравенство $d<2S$. Результаты, не удовлетворяющие этому требованию, отбрасывают и проводят повторный расчет $\overline{X}$, d, d^2, s. Далее рассчитывают:

дисперсию $V=s^2$,

среднюю арифметическую ошибку

$\Delta X_{ср}=\Sigma(X_i-\overline{X})/n$,

среднюю квадратичную ошибку серии из семи измерений

$s_{\overline{X}}=s/\sqrt{n}=\sqrt{\Sigma d^2/n(n-1)}$,

точность определения среднего результата при доверительной вероятности

$\alpha=0{,}95\cdot\Delta X_{0,95}=s_{\overline{X}}t_{0,95}$,

где $t_{0,95}$ — критерий Стьюдента — Фишера,

относительную погрешность среднего результата с той же надежностью

$\Delta X_{отн}=\Delta X_{0,95}\cdot 100/X$.

Значения критерия Стьюдента — Фишера $t_{0,95}$ в зависимости от $(n-1)$ следующие:

$n-1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0,95}$	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228

Интервал возможных истинных значений измеряемой величины определяют как $X\pm\Delta X_{0,95}$.

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Вариант 2

Выбирают оптимальные условия хроматографирования жидких хлорметанов, хроматографируют смеси жидких хлорметанов при различных расходах газа-носителя, строят график зависимости эффективности разделения от скорости гелия, рассчитывают критерии разделения соседних компонентов.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Условия хроматографирования те же, что в варианте 1. Устанавливают расход гелия 25 мл/мин, контролируя его пенным расходомером. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл пробы смеси хлорметанов. Затем устанавливают поочередно расход гелия 35, 45, 55 и 65 мл/мин и каждый раз после достижения на хроматограмме стабильной нулевой линии (10—15 мин) в испаритель хроматографа поочередно вводят по 0,3 мкл смеси хлорметанов. При каждом расходе гелия опыт повторяют три раза.

По данным хроматографического анализа строят график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, ВЭТТ, от расхода гелия для каждого компонента. ВЭТТ рассчитывают по формулам (3.2) или (3.3). Из графика

определяют оптимальный расход гелия, соответствующий минимальному значению ВЭТТ для каждого компонента. При заданных величинах расхода гелия рассчитывают степень разделения α, критерий разделений R, критерий селективности K_c по формулам (3.5), (3.6), (3.7). Сопоставляя данные графика ВЭТТ$=f(v)$ и величин α, R, K_c, определяют оптимальные условия хроматографирования. При этих условиях проводят три параллельных хроматографирования смеси хлорметанов. Содержание каждого компонента X_i рассчитывают из трех параллельных измерений по площадям пиков по формулам (3.9) или (3.10), методом нормировки — по формуле (3.14).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 2. Определение воды в ацетоне

При работе с неводными растворителями (например, с ацетоном) возникает необходимость контролировать содержание воды на различных стадиях обезвоживания растворителей. Применение в качестве неподвижной фазы полиэтиленгликолей позволяет получить хорошее разделение воды и ацетона.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.
Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм; неподвижная фаза — полиэтиленгликоль ПЭГ 1500 (15% от массы твердого носителя).
Микрошприц вместимостью 1 мкл.
Баллон с сжатым гелием.
Пенный расходомер газа-носителя.
Секундомер.
Анализируемый раствор: насыщенный водой ацетон с 1—3% воды.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок 85 °С, температуру термостата детектора 120 °С, температуру испарителя 120 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 130 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа микрошприцем вводят 1 мкл ($V_{см}$) ацетона. Сначала из колонки выходит ацетон, затем — вода. Анализ повторяют три раза. Вследствие большого содержания ацетона его пик выходит за пределы шкалы.

Расчет содержания влаги в ацетоне (X_i) проводят по площадям пиков S по формуле (3.10) или (3.11) методом абсолютной калибровки. Для этого строят график зависимости площади пика воды от хроматографируемого объема воды. Микрошприц тщательно промывают водой до полного удаления ацетона, затем вводят в испаритель хроматографа поочередно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мкл воды. Каждое определение повторяют три раза. Измеряют площади пиков воды S_i, находят среднеарифметическое значение площади $\overline{S_i}$ для каждой пробы воды, введенной в хроматограф. Строят график зависимости площади пика воды от хроматографируемой массы q или объема V воды. По графику находят содержание воды в ацетоне (V_{H_2O}, q_{H_2O}), рассчитав среднюю площадь пика воды на хроматограмме насыщенного водой ацетона. Содержание воды в ацетоне рассчитывают по формулам (3.11) и (3.12).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 3. Определение спиртов в их смеси

Близкие по структуре спирты могут быть разделены на полярной неподвижной фазе — полиэтиленгликоле. В работе проводят качественный и количественный анализ смеси спиртов нормального и изостроения.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.
Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.
Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм; неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликоль 1500 (15% от массы твердого носителя).
Микрошприц вместимостью 1 мкл.
Баллон с сжатым гелием.
Пенный расходомер газа-носителя.
Секундомер.
Спирты: этанол, *н*-пропанол, изопропанол, *н*-бутанол, изобутанол.
Анализируемый раствор: смесь спиртов (3—4 спирта из перечисленных).

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонки 85 °С, температуру термостата детектора 130 °С, температуру испарителя 130 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 130 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа поочередно вводят микрошприцем по 0,3 мкл каждого спирта. Каждое хроматографирование повторяют три раза. На хроматограмме измеряют t_R для каждого спирта. Усредняя результаты трех параллельных измерений t_R, рассчитывают V_R по формуле (3.1). Для спиртов нормального строения строят графики зависимости $\lg V_R = f(n_C, M, T_{кип})$, где n_C — число атомов углерода, M — молекулярная масса, $T_{кип}$ — температура кипения. В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,3 мкл анализируемого раствора. Измеряют по хроматограмме t_R для каждого спирта. Рассчитывают V_R по формуле (3.1). Сравнивая V_R каждого спирта и смеси спиртов, идентифицируют компоненты пробы неизвестного состава. Правильность идентификации

подтверждают графическими зависимостями $\lg V_R = f(n_C, M, T_{кип})$.

Содержания компонентов смеси X_i рассчитывают по площадям пиков S_i по формуле (3.9) или (3.10), методом нормировки с введением калибровочных коэффициентов K_i — по формуле (3.15). Для этанола $K=0{,}72$, для *н*-пропанола $K=0{,}71$, для изопропанола $K=0{,}78$, для *н*-бутанола $K=0{,}77$, для изобутанола $K=0{,}76$.

Данные для построения графических зависимостей:

Компонент	Этанол	*н*-Пропанол	Изопропанол	*н*-Бутанол	Изобутанол
n_C	2	3	3	4	4
M	46	60	60	74	74
$T_{кип}$, °С . . .	78,3	97,8	67,8	117,7	107,3

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 4. Определение диметилформамида и этилацетата в сточных водах

Газохроматографический метод дает возможность провести количественный анализ смеси воды, диметилформамида и этилацетата в широком интервале концентраций присутствующих компонентов.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм; неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликоль 2000 (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон с сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Образцы воды, этилацетата и диметилформамида.

Анализируемый раствор: проба воды, содержащая диметилформамид и этилацетат.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонки 80 °С, температуру термостата детектора 160 °С, температуру испарителя 170 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 65 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 130 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем анализируемую пробу 0,5—1,0 мкл ($V_{см}$) в зависимости от содержания компонентов. На хроматограмме получают три пика. Хроматографирование повторяют три раза. Измеряют t_R для каждого компонента на трех хроматограммах. Усредняя результаты трех параллельных измерений t_{R_1}, рассчитывают V_R каждого компонента по формуле (3.1). Затем поочередно хроматографируют образцы воды, диметилформамида и этилацетата.

Измеряют t_R каждого компонента. Затем рассчитывают V_R по формуле (3.1) для каждого образца. Сравнивая V_R компонентов смеси с V_R индивидуальных образцов, идентифицируют пики на хроматограмме смеси.

Расчет количественного содержания компонентов смеси X_i проводят по площадям пиков S_i по формуле (3.9) или (3.10) методом абсолютной калибровки. Для этого вводят поочередно в испаритель хроматографа микрошприцем 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мкл воды, диметилформамида и этилацетата. Каждое хроматографирование повторяют три раза. Строят градуировочные графики зависимости площадей пиков воды, диметилформамида и этилацетата от хроматографируемого количества $S=f(q)$. Вычисляют площадь пика каждого компонента на хроматограмме смеси как среднеарифметическую из трех измерений и по графику $S=f(q)$ находят массу каждого компонента в хроматографируемом количестве смеси. Содержание компонентов X_i рассчитывают по формулам (3.11) и (3.12).

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 5. Определение этилацетата и этанола в сточных водах

Сточные воды от производства винилацетата содержат этилацетат и этанол. Контроль содержания этилацетата и этанола в сточных водах позволит решить проблему возврата воды в технологический цикл для регенерации этилацетата и этанола.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — хромосорб W зернения 0,250—0,315 мм; неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликольсукцинат (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Пипетка вместимостью 5 мл.

Бюкс вместимостью 15—20 мл.

Баллон с сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

н-Бутанол (внутренний стандарт).

Анализируемый раствор: проба воды, содержащая 1—5% этилацетата и этанола.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок 60 °С, температуру термостата детектора 120 °С, температуру испарителя 120 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью

50 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 130 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят 1 мкл анализируемой смеси, приготовленной следующим образом: отвешивают в бюкс 5 мл анализируемой смеси, затем добавляют в бюкс 1 мл *н*-бутанола (внутренний стандарт), взвешивают и вычисляют массу анализируемой смеси и массу внутреннего стандарта. Взвешивание проводят на аналитических весах. Хроматографирование приготовленной смеси повторяют семь-восемь раз. На каждой хроматограмме получают четыре пика: *1* — этилацетата; *2* — этанола; *3* — воды; *4* — *н*-бутанола.

Содержание этилацетата и этанола X_i рассчитывают по площадям пиков S_i по формуле (3.9) или (3.10), методом внутреннего стандарта — по формуле (3.13).

Поправочные коэффициенты к площадям пиков равны: 0,79; 0,72; 0,77 для этилацетата, этанола и *н*-бутанола соответственно. Результаты расчетов семи параллельных определений вносят в таблицу. Для оценки используемого метода проводят статистическую обработку результатов анализа (см. работу 1).

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 6. Определение изомеров кислот C_4H_9COOH *в их смеси*

Газохроматографический метод дает возможность оценить количественное содержание изомеров кислот в смеси при их синтезе.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка длиною 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм, неподвижная жидкая фаза — полипропиленгликольадипинат (15% от массы твердого носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон с сжатым гелием.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Образцы валериановой и триметилуксусной кислоты.

Анализируемый раствор: смесь изомеров кислот C_4H_9COOH (валериановой и триметилуксусной).

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок 140 °С, температуру термостата детектора 190 °С, температуру испарителя 200 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 60 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП—130 мА. Указатель на шкале чувствительности устанавливают в положение «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,5 мкл анализируемого образца ($V_{см}$). На хроматограмме фиксируют два пика: *1* — триметилуксусная кислота; *2* — валериановая кислота. Хроматографирование повторяют три раза. Расчет количественного содержания кислот X_i проводят по площадям пиков методом абсолютной калибровки. Для этого микрошприцем вводят в испаритель хроматографа 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мкл каждой кислоты. Строят градуировочные графики зависимости площадей пиков изомеров кислот C_4H_9COOH от массы хроматографируемого количества $S=f(q)$. Вычисляют площади пиков изомеров кислот C_4H_9COOH на хроматограмме смеси и по графику $S=f(q)$ находят массу валериановой и триметилуксусной кислот. Содержания изомеров кислот X_i в смеси рассчитывают по формуле (3.14).

На хроматограмме записывают условия проведения анализа, соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

Работа 7. Определение качественного состава смеси по логарифмическим индексам удерживания

При идентификации компонентов по индексам удерживания необходимо определить удерживаемые объемы компонентов контрольной смеси и эталонных предельных углеводородов на неполярной (апиезон L) и полярной (полиэтиленгликоль 2000) жидких фазах.

Приборы и реактивы

Хроматограф любой марки с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка длиной 1 м, диаметром 4 мм.

Твердый носитель — целит 545 зернения 0,250—0,315 мм; неподвижные жидкие фазы — полиэтиленгликоль 2000 и апиезон L (15% от массы носителя).

Микрошприц вместимостью 1 мкл.

Баллон с сжатым азотом.

Пенный расходомер газа-носителя.

Секундомер.

Набор эталонных предельных углеводородов $н\text{-}C_6$ — $н\text{-}C_9$.

Анализируемый раствор: смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, *м*- и *о*-ксилолы).

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Устанавливают температуру термостата колонок 90 °С, температуру детектора 160 °С, температуру испарителя 170 °С. Газ-носитель пропускают через колонку со скоростью 130 мл/мин, контролируя ее пенным расходомером. Подают токовую нагрузку на ДТП 140 мА. Указатель шкалы чувствительности устанавливают в положение «1 : 2» или «1 : 4». После установления на хроматограмме стабильной нулевой линии в испаритель хроматографа вводят микрошприцем 0,8—1,0 мкл анализируемой смеси ароматических углеводородов, затем в испаритель хроматографа вводят поочередно по 0,2 мкл эталонных пре-

дельных углеводородов. Хроматографирование повторяют три раза.

Хроматографирование проводят сначала с использованием в качестве неподвижной фазы апиезона L, затем полиэтиленгликоля 2000. Измеряют t_R компонентов на хроматограммах контрольной смеси ароматических углеводородов и эталонных углеводородов. Рассчитывают V_R по формуле (3.1) для компонентов контрольной смеси ароматических углеводородов и эталонных углеводородов. Для эталонных углеводородов строят графики зависимости $\lg V_R = f(I)$, I — индекс удерживания определяют как 100, умноженное на число углеродных атомов в молекуле углеводорода. По графикам на основании величин $\lg V_R$ компонентов контрольной смеси ароматических углеводородов определяют индексы удерживания последних. Рассчитывают индексы удерживания для компонентов (ароматических углеводородов) на апиезоне L и полиэтиленгликоле 2000 по уравнению (3.8).

Кроме того, пользуясь аддитивной схемой, рассчитывают индексы удерживания всех анализируемых ароматических углеводородов по уравнению:

$$I = I_{CH} + \sum n_K I_K,$$

где I_{CH} — индекс удерживания углеводорода, например, бензола; n_K — число функциональных групп; I_K — индекс инкремента структурной группы молекулы.

Индекс инкремента $-CH_3$ определяют как разность измеренных индексов удерживания толуола и бензола:

$$I_{CH_3} = I_{C_6H_5CH_3} - I_{C_6H_6}.$$

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу:

Неподвижная фаза	Вещество	Литературные данные	Экспериментальные данные		Вычисленные по аддитивной схеме
			найденные по графику	рассчитанные по уравнению	
Апиезон L	Бензол	691			
	Толуол	798			
	м-Ксилол	904			
	о-Ксилол	930			
Полиэтиленгликоль 2000	Бензол	957			
	Толуол	1042			
	м-Ксилол	1131			
	о-Ксилол	1161			

На хроматограммах записывают условия проведения анализа, отмечают соответствие каждого пика определенному компоненту и приклеивают хроматограмму в лабораторный журнал.

3.2. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ (жидкостная хроматография высокого давления, скоростная жидкостная хроматография) начала развиваться в начале 70-х годов. Разработка нового метода обусловливалась, во-первых, необходимостью анализа высококипящих (>400 °С) или неустойчивых соединений, которые не разделяются методом газовой хроматографии, во-вторых, необходимостью увеличить скорость разделения и повысить эффективность метода колоночной жидкостной хроматографии. Для этого применили колонки с малым внутренним диаметром (2—6 мм); для ускорения массообмена уменьшили диаметр частиц сорбента (5—50 мкм), что, в свою очередь, привело к необходимости увеличить давление на входе колонки до 0,5—40 МПа. Выпускаемые промышленностью жидкостные хроматографы снабжены высокочувствительными детекторами, позволяющими определять до 10^{-9}—10^{-10} г вещества. Достаточно высокая скорость анализа, низкий предел обнаружения, высокая эффективность колонки, возможность определять любые вещества (кроме газов) привели к быстрому развитию ВЭЖХ.

В ВЭЖХ могут быть реализованы почти все механизмы разделения, применяемые в хроматографии (адсорбция, распределение, ионный обмен и др.). Независимо от механизма разделения, подвижная фаза в ВЭЖХ — жидкость. Остановимся на жидкостно-адсорбционной хроматографии, которая широко представлена в двух вариантах: нормально-фазовая (НФХ) и обращенно-фазовая (ОФХ) — в зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз.

В НФХ используют полярный адсорбент (например, силикагель), элюент — неполярный (гексан), разделяемые вещества — полярные. В ОФХ применяют, как правило, адсорбент неполярный (силикагель с привитыми на его поверхности алкильными цепями (C_6—C_{18}), элюент полярный (спирты, вода) разделяемые вещества — любые.

Основные хроматографические параметры (t_R, V_R, N, ВЭТТ, R) характерны и для ВЭЖХ. В ВЭЖХ широко применяют фактор емкости k' (вместо коэффициента распределения K_D), который не зависит от геометрии колонки:

$$k' = t_R'/t_0 = (t_R - t_0)/t_0 = K_D V_{неп}/V_п, \qquad (3.16)$$

где $V_{неп}$, $V_п$ — объемы неподвижной и подвижной фаз соответственно.

Для практического разделения достаточно, чтобы исследуемое вещество удерживалось в колонке в 2—10 раз сильнее, чем неудерживаемое вещество.

Число теоретических тарелок колонки рассчитывают по уравнению (3.3). Число теоретических тарелок в ВЭЖХ может достигать 10^6, что приводит к высокой эффективности колонок.

Принципиальная схема жидкостного хроматографа может быть представлена семью блоками (рис. 3.6). Каждый блок

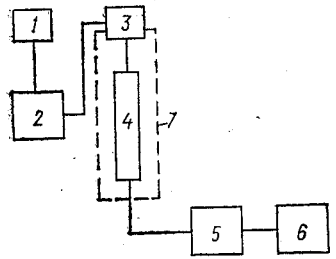


Рис. 3.6. Блок-схема жидкостного хроматографа высокого давления:
1 — сосуд для элюента; *2* — насос; *3* — система введения образца (дозатор); *4* — колонка; *5* — детектор; *6* — регистратор (самописец); *7* — термостат-хроматограмма на бумаге

может состоять из множества устройств, различающихся по сложности и возможностям. Кроме того, вымываемые из колонки вещества могут на выходе из детектора собираться в специальные устройства (собирающая система) для последующей идентификации.

Колонки во всех хроматографах представляют собой стальную трубку с внутренним диаметром 4—6 мм и длиной 100—250 мм. Повышенное давление на входе в колонку вызывает необходимость применения укороченных колонок по сравнению с колонками, применяемыми в газовых хроматографах. Образец вводят микрошприцем.

Наибольшим достоинством жидкостной хроматографии является градиентное элюирование — изменение состава элюента во времени, позволяющее разделять смеси различной полярности за счет изменения коэффициента распределения. Градиентное элюирование можно рассматривать как аналог программирования температуры в газовой хроматографии.

Состав элюата непрерывно контролируют детектором. Детекторы в жидкостных хроматографах можно объединить в следующие группы: 1) оптические детекторы, составляющие около 92% всех применяемых детекторов (абсорбционные, люминесцентные, рефрактометры); 2) электрохимические детекторы (потенциометрические, по электропроводности, амперометрические и др.); 3) другие детекторы (транспортные, газовые, микроадсорбционные).

Предлагаемые ниже лабораторные работы могут быть выполнены на любом жидкостном хроматографе отечественного или зарубежного производства. Хорошо себя зарекомендовали жидкостные хроматографы серии «Цвет-300» «Цвет-3000», выпускаемые Дзержинским филиалом ОКБА объединения «Химавтоматика».

Включение хроматографа и вывод его на рабочий режим осуществляют согласно инструкции для конкретной марки прибора.

Прибор работает следующим образом. Насос высокого давления создает регулируемый поток элюента через колонку, помещенную в термостат. Через кран-дозатор шприцем в поток элюента вводится анализируемая проба, при этом в момент ввода пробы поток элюента перекрывают (или не перекрывают) в зависимости от конструкции прибора. После ввода пробы элюент под давлением на входе в колонку до 12 МПа подается в колонку, где смесь разделяется на компоненты. Поток после выхода из колонки поступает в детектор, где регистрируется оптическая плотность или показатель преломления каждого компонента смеси. Хроматографические пики записываются электронным автоматическим потенциометром.

Работа 1. Определение бензола, нитробензола и бензонитрила в их смеси

При пропускании через колонку с полярным сорбентом силикагелем раствора, содержащего бензол, нитробензол и бензонитрил, различающихся полярностью, в случае использования в качестве элюента гексана в первую очередь вымывается бензол, затем более полярные нитробензол и бензонитрил.

Количественное определение одного или всех компонентов смеси проводят методом абсолютной калибровки.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф «Цвет-304» с УФ-детектором.

Колонка длиной 100 мм, с внутренним диаметром 4 мм, заполненная силикагелем марки С-3, диаметр частиц 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка вместимостью 1 мкл.

Секундомер.

Подвижный растворитель (элюент) — гексан.

Растворы бензола, нитробензола и бензонитрила в гексане с содержанием (соответственно) 10, 0,06 и 0,2 мг/мл.

Анализируемый раствор: смесь 2% бензола, 0,01% нитробензола и 0,05% бензонитрила в растворе CCl_4.

Скорость диаграммной ленты 240 или 720 мм/ч.

Выполнение работы. Перед включением прибора необходимо внимательно прочитать инструкцию по эксплуатации прибора!

Включают прибор, устанавливают расход элюента, равный 1,2 мл/мин, с помощью микробюретки, переключатель «множитель шкалы» устанавливают в положение «40». Вводят в дозатор 1 мкл смеси, на хроматограмме получают четыре пика: первый пик — неудерживаемое вещество (тетрахлорид углерода), затем последовательно — бензол, нитробензол и бензонитрил. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента t (в с). Анализ повторяют 3 раза.

Расчет содержания компонента в смеси проводят методом абсолютной калибровки. При тех же условиях хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора нитробензола. Строят график $h=f(c_{нб})$ и находят содержание нитробензола $g_{нб}$ в смеси, взяв высоту пика h как среднее из трех измерений.

Аналогично рассчитывают содержание бензола $g_{бенз}$ в смеси, предварительно хроматографируя раствор бензола.

Результаты заносят в таблицу.

Компонент смеси	t_1	t_2	t_3	$t_{ср}$	h_1	h_2	h_3	$h_{ср}$
Неудерживаемое вещество								
Бензол								
Нитробензол								
Бензонитрил								

Пользуясь хроматограммой анализируемой смеси, рассчитывают хроматографические параметры t_R', V_R', k', R, N и H (см. стр. 188, 189, 203):

Компонент смеси	t'_R	V'_R	k'	R	N	H	g, мг/мл
Неудерживаемое вещество							
Бензол							
Нитробензол							
Бензонитрил							

Хроматограммы и градуировочные графики приклеивают в лабораторный журнал.

Работа 2. Определение о-, м- и п-нитрофенолов в их смеси

Высокоэффективная жидкостная хроматография в нормально-фазовом варианте (полярный сорбент — неполярный элюент) рекомендуется для разделения изомеров. Изомеры имеют различное время удерживания на силикагеле благодаря разному расположению полярных групп. Идентификацию пиков на хроматограмме проводят методом добавок индивидуальных изомеров. Количественное определение одного из изомеров проводят методом абсолютной калибровки.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф «Цвет-304» с УФ-детектором.

Колонка длиной 100 мм, диаметром 4 мм, заполненная силикагелем марки С-3, фракция 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка для определения расхода элюента.

Секундомер.

Подвижный растворитель: 4%-ный раствор изопропилового спирта в гексане.

Растворы о-, м- и *п-нитрофенолов* (по 0,1%).

Смесь изомеров «неизвестного» состава в изопропиловом спирте.

Скорость диаграммной ленты самописца 720 мм/ч.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Работу проводят при комнатной температуре. Переключатель

«множитель шкалы» устанавливают в положение «40», расход элюента устанавливают 1,2 мл/мин, контролируя его на выходе из капилляра детектора микробюреткой. Вводят в дозатор 2 мкл смеси, не закрывая кран дозатора, вводят 2 мкл тетрахлорида углерода в качестве неудерживаемого вещества. Измеряют секундомером время выхода каждого компонента. Анализ повторяют три раза. Если необходимо, переключают «множитель шкалы» так, чтобы высота пика составляла 50% от шкалы КСП.

На хроматограмме получают 4 пика. Чтобы идентифицировать пики изомеров нитрофенола, применяют метод добавок. Для этого в дозатор вводят 2 мкл смеси и 1 мкл раствора одного из изомеров и хроматографируют при тех же условиях. Высота одного пика увеличивается (может зашкалить!). Затем повторяют хроматографирование смеси с добавлением раствора другого изомера и т. д.

Идентифицируют пики *о-*, *м-* и *п-*изомеров нитрофенола, объясняют порядок выхода изомеров, рассчитывают времена удерживания, площади пиков и заносят результаты в таблицу:

Компонент	t_R					S			
	t_1	t_2	t_3	$t_{R_{ср}}$	t'_R	S_1	S_2	S_3	$S_{ср}$
Неудерживаемое вещество									
о-Нитрофенол									
м-Нитрофенол									
п-Нитрофенол									

Содержание одного (или всех) изомеров рассчитывают методом абсолютной калибровки. Хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора каждого изомера. Добиваются воспроизведения результатов для каждой пробы (не менее 3 раз). Строят градуировочные графики $S=f(c_{из})$ и определяют содержимое изомеров в смеси g (в мкг/мкл или мг/мл). Рассчитывают объемы удерживания, зная t_R' и скорость элюента, k', N, H, R, α [относительно *о*-нитрофенола по уравнениям (3.3)—(3.5); (3.7); (3.16)].

Хроматограммы и графики приклеивают в лабораторный журнал:

Компонент	$V'_{R_{ср}}$	k'	α	R	N	H	g, мкг/мкл
о-Нитрофенол			1				
м-Нитрофенол							
п-Нитрофенол							

Работа 3. Определение о-, м- и п-нитроанилинов в их смеси

Используют ВЭЖХ в нормально-фазовом варианте (полярный сорбент — неполярный элюент). Изомеры нитроанилинов имеют различное время удерживания на силикагеле благодаря различному пространственному расположению полярных групп нитроанилина. Идентификацию пиков на хроматограмме проводят методом добавок индивидуальных изомеров. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф «Цвет-304» с УФ-детектором.

Колонка длиной 100 мм, диаметром 4 мм, заполненная силикагелем марки С-3, фракция 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка для определения расхода элюента.

Секундомер.

Подвижный растворитель: изопропиловый спирт в гексане, 4%-ный раствор.

Растворы о-, м- и п-нитрофенолов (по 0,1%).

Смесь изомеров «неизвестного» состава в изопропиловом спирте (0,2%-ный раствор).

Скорость диаграммной ленты самописца 240 мм/ч.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Работу проводят при комнатной температуре. Переключатель «множитель шкалы» предварительно устанавливают в положение «40», расход элюента устанавливают 1,2 мл/мин, измерив его на выходе из капилляра детектора микробюреткой. Вводят в дозатор 2 мкл смеси, не закрывая кран дозатора и вводят 2 мкл CCl_4 в качестве неудерживаемого вещества. Измеряют время выхода каждого компонента. Анализ повторяют три раза. Если необходимо, переключают «множитель шкалы» так, чтобы высота пика составляла 50% от шкалы КСП.

На хроматограмме получают 4 пика. Для их идентификации применяют метод добавок. Для этого в дозатор вводят 2 мкл смеси и 1 мкл раствора одного из изомеров и хроматографируют в тех же условиях. Высота одного пика резко увеличивается (пик может зашкалить). Повторяют хроматографирование смеси с добавлением раствора другого изомера и т. д.

Идентифицируют пики *о-, м-* и *п*-нитроанилинов, объясняют порядок выхода изомеров. Рассчитывают времена удерживания, высоты пиков и заносят полученные результаты в таблицу.

Расчет содержания одного (или всех) изомеров проводят методом абсолютной калибровки. Хроматографируют поочередно 1, 2, 3 и 4 мкл раствора каждого изомера. Добиваются воспроизведения результатов для каждой пробы (не менее 3 раз). Строят градуировочные графики $h=f(c_{из})$ и определяют содержание изомеров в смеси «g» (в мгк/мкл или мг/мл). Рассчитывают объемы удерживания, зная t_R', и скорость элюента, k', N, H, R, α (относительно *о*-нитроанилина) по уравнениям (3.3)—(3.5), (3.7), (3.16).

Компонент	t_R					h			
	t_1	t_2	t_3	$t_{Rср}$	t'_R	h_1	h_2	h_3	$h_{ср}$
Неудерживаемое вещество					—	—	—	—	—
о-Нитроанилин									
м-Нитроанилин									
п-Нитроанилин									

Заполняют таблицу, подписывают хроматограммы и графики и вклеивают в лабораторный журнал:

Компонент	$V'_{Rср}$	k'	α	R	N	H	g, мкг/мкл
о-Нитроанилин			1				
м-Нитроанилин							
п-Нитроанилин							

Работа 4. Определение бензола, нафталина и фенантрена в их смеси

Разделение бензола, нафталина и фенантрена методом жидкостной хроматографии — типичный пример разделения высококипящих органических веществ, трудно разделяемых методом газовой хроматографии. Разделение методом ВЭЖХ проходит за 5 мин, время удерживания возрастает с увеличением числа ароматических колец. Ароматические вещества хорошо детектируются при $\lambda=254$ нм.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф «Цвет-304» с УФ-детектором.

Колонка длиной 150 мм, внутренний диаметр 6 мм, заполненная силикагелем Силасорб-600, диаметр частиц 5 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка вместимостью 1 мкл.

Секундомер.

Элюент гексан.

Анализируемый раствор: смесь бензола, нафталина и фенантрена в тетрахлориде углерода.

Скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Расход элюента устанавливают 1 мл/мин, положение «множитель шкалы» подбирают так, чтобы при введении не менее 1 мкл смеси анализируемых веществ высота пика составляла 40—60% шкалы КСП. Вводят в дозатор 1 мкл смеси анализируемых веществ. Секундомером измеряют время удерживания всех компонентов. Первый пик на хроматограмме — неудержи-

ваемое вещество CCl_4. Проводят 7 параллельных анализов. Определяют высоты пиков, результаты заносят в таблицу:

№	t_{0CCl_4}	Бензол		Нафталин		Фенантрен	
		t_R	$h_б$	t_R	$h_н$	t_R	$h_ф$
1							
2							
.							
.							
7							
	$t_{0ср}$	$t_{Rср}$		$t_{Rср}$		$t_{Rср}$	

Затем вычисляют хроматографические параметры по уравнениям (3.3)—(3.5), (3.7), (3.16) и заполняют следующую таблицу:

Анализируемый компонент	t'_R	V'_R	k'	α относ. бензола	R	N	H
Бензол				1			
Нафталин							
Фенантрен							

Количественное определение одного или всех компонентов проводят по указанию преподавателя методом абсолютной калибровки.

Хроматографируют 1, 2, 3, 4 и 5 мкл раствора одного из компонентов смеси, строят градуировочный график $h=f(c_{комп})$, по которому находят концентрации компонентов в смеси, соответствующие измеренным высотам пиков h. Проводят статистическую обработку результатов количественного определения одного из компонентов. Результаты статистической обработки заносят в таблицу (см. стр. 194). Хроматограммы и графики приклеивают в лабораторный журнал.

Работа 5. Определение бензола и его гомологов в их смеси

Гомологи, т. е. вещества, личающиеся на группу $—CH_2$, особенно хорошо разделяются методом обращенно-фазовой хроматографии. В обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ в отличие от нормально-фазового применяют неполярный сорбент, полярный элюент и неполярные разделяемые вещества. Бензол, толуол, этилбензол и пропилбензол имеют разные времена удерживания на силикагеле с привитыми углеводородными цепями. Увеличение длины алкильной цепи у бензола обуславливает меньшую растворимость молекулы в полярном элюенте, и она лучше удерживается на сорбенте.

Приборы и реактивы

Жидкостной хроматограф «Цвет-304» с УФ-детектором.

Колонка длиной 100 мм, внутренний диаметр 6 мм, заполненная силикагелем КСК-2 или С-3 с привитыми алкильными цепями C_{16}, диаметр частиц силикагеля 5—10 мкм.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микробюретка вместимостью 1 мкл для определения расхода элюента.

Секундомер.

Элюент: изопропиловый спирт в воде, 35%-ный раствор.

Анализируемый раствор: алкилбензолы в изопропиловом спирте, 1%-ный раствор.

Растворы индивидуальных алкилбензолов.

Скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

Выполнение работы. Включают прибор согласно инструкции. Переключатель «множитель шкалы», устанавливают в положение «10», расход элюента устанавливают 1 мл/мин, измеряя его на выходе из капилляра детектора микробюреткой. Начальная температура термостата колонок 60 °С. Вводят в дозатор 4 мкл смеси. Измеряют секундомером время выхода каждого вещества. Часто в растворителе бывает примесь более полярного вещества, чем бензол, который может выходить первым из колонки. Поэтому пик бензола следует идентифицировать методом добавок. Для этого в дозатор вводят 4 мкл смеси и 1 мкл раствора бензола. Увеличение пика свидетельствует о принадлежности его бензолу. Для расчета приведенных времен удерживания рассчитывают теоретическое время выхода неудерживаемого вещества:

$$t_0 = 1{,}2V_{кол}/2F = 1{,}2\pi d^2 L/8F,$$

где $V_{кол}$ — вместимость колонки, мл; d — внутренний диаметр колонки, см; L — длина колонки, см; F — расход элюента, мл/мин; 1,2 — коэффициент, учитывающий время выхода неудерживаемого вещества в остальных коммуникациях прибора.

Из хроматограммы рассчитывают хроматографические параметры и заносят их в таблицу:

Компонент	t_R	t'_R	V'_R	S	k'	α	R	N	H
1									
2									
.									
.									
5									

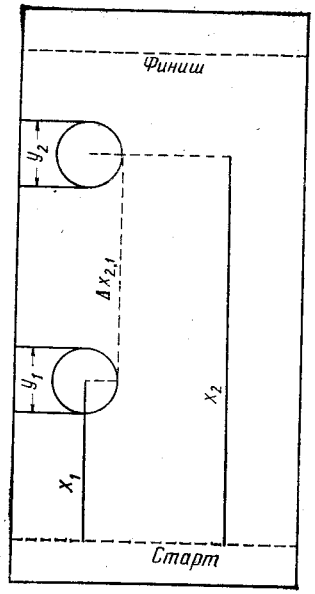


Рис. 3.7. Хроматограмма на бумаге

Делают вывод о селективности и эффективности колонки.

Содержание алкилбензолов определяют методом абсолютной калибровки. Хроматографируют 1, 2, 3, 4 и 5 мкл раствора алкилбензола, рассчитывают площади пиков S и, зная концентрации раствора, строят градуировочный график $S=f(c_{\text{алкилбенз}})$, по которому находят неизвестную концентрацию алкилбензола (в мг/мл) в смеси.

Хроматограммы и графики приклеивают в лабораторный журнал.

3.3. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В распределительной хроматографии на бумаге разделение веществ происходит вследствие различия в распределении между двумя жидкими фазами, одна из которых подвижна (как правило, смесь органических растворителей), а другая — неподвижна и представляет собой воду, находящуюся в волокнах хроматографической бумаги.

Основной характеристикой разделения веществ, показывающей положение зоны вещества на полоске хроматографической бумаги, является фактор R_f, определяемый как отношение скорости (или расстояния) движения фронтов пятна и растворителя:

$$R_f = l/L, \qquad (3.17)$$

где l — расстояние от линии старта до середины зоны, см; L — расстояние, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта, см.

Число теоретических тарелок (рис. 3.7) рассчитывают по формуле

$$N = 16\,(x/y)^2. \qquad (3.18)$$

Мерой эффективности разделения на бумаге является величина, эквивалентная теоретической тарелке, ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = L/N = x/16\,(x/y)^2 = y^2/16x. \qquad (3.19)$$

Критерий разделения рассчитывают по формуле

$$R = 2\Delta x_{2,1}/(y_1 + y_2). \qquad (3.20)$$

Работа 1. Разделение смеси микроколичеств палладия(II) и родия(III) и количественное определение палладия(II)

Разделение элементов группы платины основано на использовании различных значений коэффициентов распределения их хлоридных комплексов между подвижной и неподвижной фазами.

Определяемые элементы образуют многочисленные смешанные хлоридные, гидроксохлоридные и аквагидроксохлоридные комплексы, которые имеют различную устойчивость и которые по-разному мигрируют по бумаге. Гидроксо- и аквагидроксохлоридные комплексы дают диффузные, размытые зоны и лишь комплексы $[RhCl_6]^{3-}$ и $[PdCl_4]^{2-}$ мигрируют в виде четких компактных зон и хорошо разделяются.

Успех хроматографического разделения палладия(II) и родия(III) определяется в основном тем, в какой мере предварительная подготовка растворов обеспечивает получение стабильных форм комплексных соединений одного состава. Для этого необходимо выполнить ряд условий: раствор смеси солей перед хроматографированием следует обработать в тигле концентрированной хлороводородной кислотой; применять бумагу, предварительно обработанную 6%-ным раствором хлорида лития, который играет роль высаливателя и «поставщика» хлорид-ионов; добавить в подвижный растворитель хлороводородную кислоту.

Значения R_f в этом случае равны: для Rh^{III} 0, Pd^{II} 0,43.

Палладий(II) после проявления хроматограммы элюируют из зоны растворителем и определяют его содержание в растворе фотометрически.

Приборы и реактивы

Хроматографическая камера-эксикатор диаметром 13 см, высотой 13 см.

Стеклянная стойка.

Бумага для хроматографирования (марка «С» Ленинградской фабрики им. Володарского, 20×5 см).

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Микропипетки вместимостью 0,2 и 1,0 мл.

Пульверизатор.

Фотоэлектроколориметр.

Микробюретка вместимостью 5 мл.

Стеклянные палочки-грузики.

Раствор солей родия и палладия, содержащий по 2 мг/мл каждого элемента.

Ацетатный буферный раствор.

Этанольный раствор п-нитрозодиметиланилина, 0,5%-ный раствор.

Подвижный растворитель: смесь метилэтилкетона и концентрированной хлороводородной кислоты.

Проявитель: смесь 0,5%-ного этанольного раствора *п*-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора (2 : 1).

Анализируемый раствор: смесь платиновых солей 0,2 мл раствора (в стеклянном тигле).

Выполнение работы. Хроматографическое разделение смеси микроколичеств палладия(II) и родия(III).

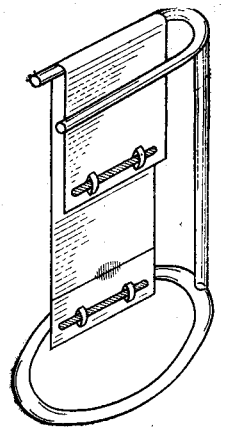


Рис. 3.8. Закрепление полоски хроматографической бумаги на стеклянной подставке

Внимание! Прикасаться к хроматографической бумаге можно лишь в местах, где крепятся стеклянные палочки-грузики.

Содержимое тигля — смесь родия(III) и палладия(II) — выпаривают с 3 каплями концентрированной хлороводородной кислоты на водяной бане до получения влажных солей. (Не пересушивать!) Образовавшиеся комплексные хлориды платиновых металлов растворяют в 0,2 мл 2 *М* раствора HCl.

На полоске хроматографической бумаги на расстоянии 2,5 см от края по лицевой поверхности проводят грифельным (но не химическим!) карандашом линию старта, в центре которой в 2—3 приема наносят пробу анализируемого раствора микрошприцем 4 мкл, 6 мкл или 8 мкл (по указанию преподавателя). Оставшийся раствор в стеклянном тигле сдают лаборанту. После нанесения очередной пробы влажное пятно осторожно подсушивают. Следят за тем, чтобы полоски бумаги не имели перегибов и заломов. Диаметр нанесенного пятна не должен превышать 2—3 мм. Чем меньше пятно, тем лучше разделение.

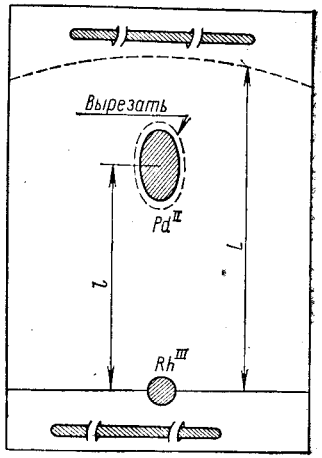
Затем с обеих сторон полоски продевают стеклянные палочки-грузики и полоску вешают на подставку вниз пятном. Подставку ставят в эксикатор с подвижным растворителем таким образом, чтобы полоска была опущена в растворитель не более чем на 0,5—1 см (рис. 3.8).

Развитие хроматограммы останавливают, когда фронт растворителя пройдет $^2/_3$ вертикального участка полоски. По окончании развития хроматограммы полоску вынимают и, не перегибая, в подвешенном состоянии сушат в боксе под тягой. После этого полоску опрыскивают из пульверизатора теплым раствором проявителя. После высушивания отчетливо видны окрашенные зоны (пятна) темно-красного цвета, указывающие на присутствие разделенных ионов.

После подсушивания хроматограммы для разделенных ионов определяют R_f (рис. 3.9).

Фотометрическое определение содержания палладия(II) в зоне. Окрашенную зону соединения палладия(II) вырезают, отступив от пятна на 3—5 мм. Бумагу с вырезанным пятном помещают в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 4 мл ацетатного буферного раствора, 1—2 мл дистиллированной воды и 0,5 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 1 ч на водяной бане ($t_{бани}$=85 °С). Следят за тем, чтобы вода в бане не кипела. Затем полученный экстракт переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 50 мл, ополаскивают

Рис. 3.9. Определение R_f



стакан 1—2 раза дистиллированной водой порциями по 3—5 мл. Вырезанная зона при этом остается в стакане. Затем в стакан добавляют 2—3 мл ацетатного буферного раствора, около 5 мл изопропилового спирта и 0,25 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина. Стакан прикрывают часовым стеклом и вновь нагревают на водяной бане 30 мин. Раствор переносят в ту же мерную колбу, ополаскивают стакан 2—3 раза попеременно водой и изопропиловым спиртом. Раствор в колбе доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Соотношение водной и спиртовой фракций в колбе стремятся довести до 1 : 1.

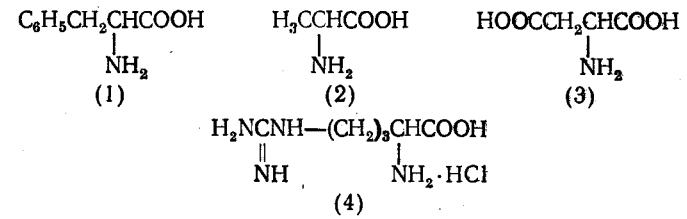
Так же готовят раствор сравнения в мерной колбе вместимостью 50 мл: 6 мл ацетатного буферного раствора, 0,75 мл 0,5%-ного раствора *п*-нитрозодиметиланилина, 20 мл дистиллированной воды и до метки доливают изопропиловый спирт.

Оптическую плотность полученного раствора-экстракта (A_x) измеряют на фотоэлектроколориметре по отношению к приготовленному раствору сравнения; толщина кювет — 30 мм, светофильтр — синий (λ=525 нм).

Используя градуировочный график, по найденному значению A_x рассчитывают содержание палладия(II) в зоне (в мкг). В отчете представляют результаты двух параллельных определений Pd^{II} и оставшуюся часть хроматограммы.

Работа 2. Определение аминокислот в их смеси

Разделение на бумаге близких по свойствам аминокислот [β-фенилаланин (1), α-аланин (2), аспарагиновая кислота (3), аргинин гидрохлорид (4)]



основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. После развития и проявления хроматограммы определяют R_f аминокислот-свидетелей,

устанавливают качественный состав смеси аминокислот. Количественное содержание каждой аминокислоты находят с помощью линейной зависимости

$$\sqrt{S} = a \lg c + b,$$

где S — площадь пятна аминокислоты; c — содержание аминокислоты; a и b — эмпирические константы, характеризующие кислоту.

Приборы и реактивы

Растворы аминокислот (β-фенилаланин, α-аланин, аспарагиновая кислота, солянокислый аргинин), содержащие по 0,8—1 мг/мл аминокислот; соотношение изопропилового спирта и воды 1 : 9.

Подвижный растворитель: смесь H_2O—*н*-C_4H_9OH—CH_3COOH (5 : 4 : 1) встряхивают в делительной воронке и после расслоения используют в качестве подвижного растворителя верхний слой смеси.

Проявитель: нингидрин в воднонасыщенном *н*-бутиловом спирте, 0,25%-ный раствор.

Хроматографическая бумага (марка «С» — кружок диаметром 12 см).

Фильтровальная бумага (8×8 см).

Эксикатор.

Пульверизатор.

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

Пинцет.

Транспортир.

Канцелярская булавка.

Шаблон.

Выполнение работы. Внимание! Все манипуляции с хроматографической бумагой проделывают с помощью пинцета. Бумагу следует брать руками только за внешний круг.

На круг хроматографической бумаги накладывают шаблон с пятью секторами и простым карандашом очерчивают линию фронта (на рис. 3.10 нанесена пунктиром). В четыре сектора с помощью микрошприца в 2—3 приема в одну и ту же точку на линии старта (на рисунке обозначено звездочками) наносят по 4 мкл растворов-свидетелей четырех аминокислот. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм и ни в коем случае пятно не должно касаться границ секторов. Чем меньше пятно, тем лучше разделение. Последовательность нанесения растворов-свидетелей аминокислот записывают в тетрадь. На стартовую линию пятого сектора микрошприцом (объем пробы указывает преподаватель) наносят раствор, содержащий смесь аминокислот неизвестного состава.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус и с помощью канцелярской булавки скрепляют его. Вершину конуса вставляют в отверстие круга. Подготовленный круг для развития хроматограммы помещают в эксикатор строго горизонтально таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора, а основание конуса при этом было погружено в подвижный растворитель, помещенный на дно эксикатора (рис. 3.11). Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии.

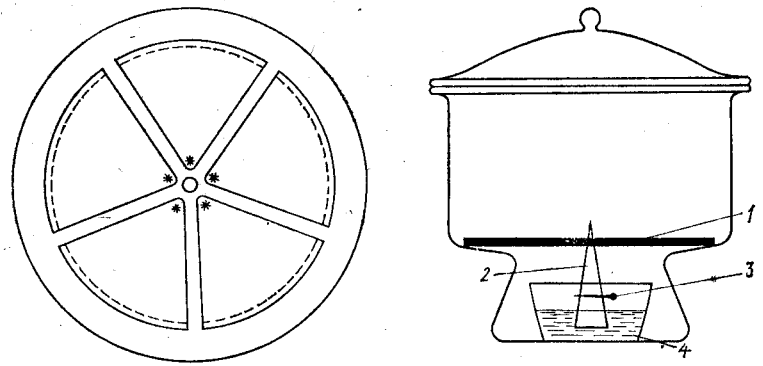
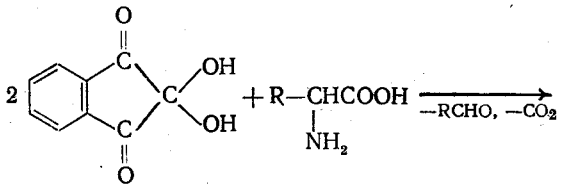


Рис. 3.10. Хроматографическая бумага, подготовленная к работе

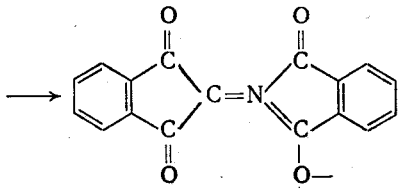
Рис. 3.11. Общий вид сосуда с хроматограммой:
1 — круг хроматографической бумаги; *2* — конус из фильтровальной бумаги; *3* — булавка; *4* — фарфоровая чашка с подвижным растворителем

Развитие хроматограммы останавливают примерно через 30—40 мин, когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша. Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу. Сухую хроматограмму опрыскивают из пульверизатора проявителем и снова подсушивают. Опрыскивать следует так, чтобы хроматограмма становилась лишь влажной. Недопустимо, чтобы раствор проявителя стекал с хроматограммы струйками. Затем хроматограмму осторожно нагревают над закрытой электроплиткой до появления окрашенных пятен в виде части колец.

Образование окрашенного вещества при взаимодействии α-аминокислот с нингидрином описывается уравнениями:



Нингидрин



Окрашенный продукт

Измеряют R_f индивидуальных аминокислот и определяют качественный состав смеси.

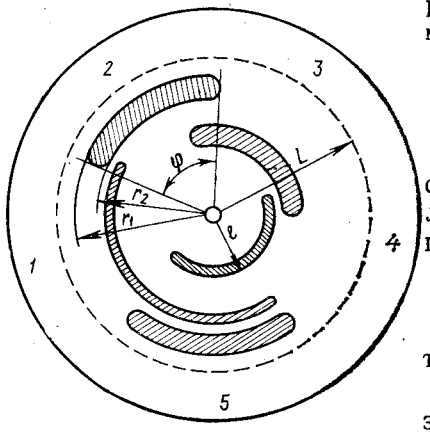


Рис. 3.12. К расчету площади хроматографической зоны

Площадь части кольца (проявленная хроматографическая зона) с центральным углом φ (в градусах) вычисляют по формуле:

$$S = (\pi\varphi/360)(r_1^2 - r_2^2). \qquad (3.21)$$

Угол φ находят с помощью транспортира (рис. 3.12).

По установленной линейной зависимости $\sqrt{S} = a \lg c + b$ (график прилагается) находят содержание одной из аминокислот. Хроматограмму приклеивают в лабораторный журнал.

Работа 3. Разделение ионов Fe^{3+}, Co^{2+} *и* Ni^{2+} *и количественное определение* Fe^{3+}

Разделение ионов железа(III), кобальта(II) и никеля(II) основано на их способности образовывать разные по устойчивости комплексные ионы с хлорид-ионами и на разной подвижности этих ионов в системе подвижный — неподвижный растворитель.

Комплексные ионы железа $[FeCl_4]$ продвигаются практически вместе с фронтом растворителя. За ними располагаются ионы кобальта и затем ионы никеля.

Зону железа на хроматограмме вырезают и после экстракции определяют его содержание фотометрически в виде роданида железа.

Приборы и реактивы

Чашки Петри.
Микрошприц вместимостью 10 мкл.
Пульверизатор.
Хроматографическая бумага (11×11 см) марки «С».
Пинцет.
Ножницы.
Фотоэлектроколориметр.
Стакан вместимостью 50 мл.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Хлороводородная кислота, 2 *М* раствор.
Воронка.
Анализируемый раствор: смесь солей Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, содержащий 9,5 мг/мл каждого иона.
Подвижный растворитель: *н*-бутанол, ацетон, концентрированная хлороводородная кислота и вода (4 : 3 : 2 : 1).
Проявители: 1) насыщенный ацетоновый раствор роданида аммония; 2) диметилглиоксим в 10%-ном растворе гидроксида аммония, 1%-ный раствор.
Роданид аммония, 4 *М* раствор.

Выполнение работы. Внимание! Хроматографическую бумагу следует брать руками только за уголки квадрата.

На стандартном листе хроматографической бумаги вырезают полоску шириной не более 1 см («хвостик») и укорачивают его на 1,5 см (рис. 3.13). Пробу исследуемого раствора 8—10 мкл в 2—3 приема наносят в центр листа у основания «хвостика», пользуясь микрошприцом. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна на листе не должен превышать 3 мм. На дно чашки Петри наливают 10—15 мл подвижного растворителя. Квадратный лист хроматографической бумаги с нанесенной пробой кладут на чашку Петри, опустив «хвостик» (не перегибая его основания) в растворитель и накрывают такой же чашкой Петри.

Растворитель по «хвостику» поднимается на лист и передвигается по бумаге радиально. Движение зон разделяемых веществ также происходит радиально. Зоны приобретают форму расширенных дуг. Когда растворитель по бумаге пройдет $^2/_3$ пути до стенок чашки Петри, развитие хроматограммы останавливают, хроматограмму вынимают и высушивают в боксе под тягой. Для проявления хроматограммы ее опрыскивают из пульверизатора насыщенным ацетоновым раствором роданида аммония. Зона железа(III) окрашивается в красно-бурый, а кобальта(II) — в голубой цвет. После подсушивания хроматограммы измеряют R_f для Fe^{3+} и Co^{2+} и с помощью кисточки смачивают аммиачным раствором диметилглиоксима участок бумаги между зоной кобальта(II) и стартовой линией (ближе к зоне кобальта, стараясь не задеть его синюю зону). Появляется зона никеля(II), окрашенная в малиновый цвет.

После подсушивания хроматограммы определяют R_f для Ni^{2+} по формуле (3.17).

Для количественного определения ионов Fe^{3+} окрашенную зону железа(III) аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 3 мм. Оставшуюся часть хроматограммы приклеивают в лабораторный журнал. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 мл, приливают

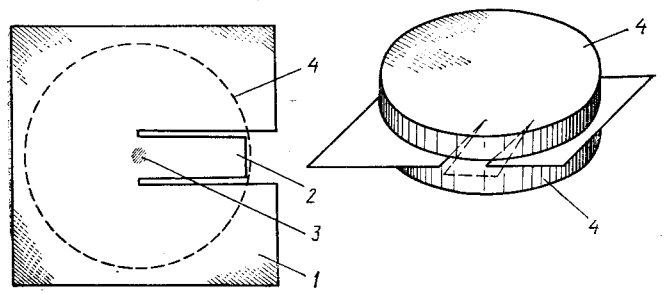


Рис. 3.13. Хроматографическая бумага, подготовленная к работе:
1 — хроматографическая бумага; *2* — часть бумаги, опускаемая в растворитель; *3* — проба; *4* — чашки Петри

10 мл ацетона, 3 капли 2 *М* раствора HCl и оставляют на 5—10 мин до обесцвечивания. Бумагу пинцетом вынимают из стакана, а раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Затем над стаканом, в котором проводили извлечение, бумагу дважды промывают дистиллированной водой (порции по 10 мл). Промывные воды выливают в мерную колбу, добавляют 5 мл 4 *М* раствора NH_4SCN, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для фотометрирования в мерной колбе вместимостью 50 мл готовят раствор сравнения: 10 мл ацетона, 3 капли 2 *М* раствора HCl, 5 мл 4 *М* раствора NH_4SCN и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Оптическую плотность раствора роданида железа (A_x) измеряют на фотоэлектроколориметре по отношению к раствору сравнения в кюветах с $l=50$ мм с использованием синего светофильтра ($\lambda=480$ нм).

В интервале концентраций ионов Fe^{3+} от 5 до 25 мкг/50 мл наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации Fe^{3+}. Используя градуировочный график $A_x=f(c_{Fe^{3+}})$, определяют содержание железа(III) в зоне (в мкг).

Работа 4. Определение 4-нитрофенола и 4-аминофенола в их смеси

Для разделения двухкомпонентной смеси 4-нитрофенола и 4-аминофенола при помощи одномерной хроматографии на бумаге в качестве подвижной фазы используют 0,5 *М* раствор HCl. Проявляют разделенные соединения на хроматограмме над концентрированным раствором аммиака.

Содержание 4-нитрофенола в 4-аминофеноле определяют в соответствии с линейной зависимостью между площадью зоны исследуемого вещества (S) на хроматограмме и логарифмом его концентрации ($\lg c$):

$$\sqrt{S}=a\lg c+b.$$

Приборы и реактивы

Микрошприц вместимостью 10 мкл.

4-Нитрофенол, раствор концентрации 1,5 мкг/мкл.

Полоски хроматографической бумаги (марки «С», размер 8×14 см).

Камеры-эксикаторы с 0,5 *М* раствором HCl и с концентрированным раствором аммиака.

Выполнение работы. На двух полосках хроматографической бумаги на расстоянии 1,5 см от края карандашом осторожно отмечают стартовые линии. На стартовые линии с помощью микрошприца наносят стандартный раствор 4-нитрофенола: на первую полоску — 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 мкл, на вторую полоску — 1, 2, 3 и 4 мкл. Нанесенные пятна слегка подсушивают. (Пересушивать пятна недопустимо!) Затем полоски хроматографической бумаги с помощью канцелярских булавок укрепляют на подставке. Брать руками хроматографическую бумагу можно

лишь за нерабочую часть полоски (за противоположный от стартовой линии конец).

Подставку помещают в камеру-эксикатор, на дно которого налит раствор кислоты. Следят, чтобы уровень кислоты был ниже нанесенных на стартовую линию пятен хроматографируемого соединения. Через 20 мин хроматограмму вынимают из эксикатора, карандашом отмечают фронт растворителя и переносят на фарфоровый вкладыш эксикатора с концентрированным раствором аммиака. Проявляются пятна 4-нитрофенолята аммония лимонно-желтого цвета.

Перед подсушиванием хроматограммы шариковой ручкой отмечают ширину (x) и высоту (y) пятен 4-нитрофенолята аммония. Более точно площадь пятен можно очертить при облучении хроматограммы ультрафиолетовым светом.

Площадь пятен эллиптической формы рассчитывают по формуле

$$S=\pi r_1 r_2,$$

где r_1 и r_2 равны соответственно $0{,}5x$ и $0{,}5y$.

Используя найденные из хроматограммы значения необходимых параметров, рассчитывают содержание 4-нитрофенола по уравнению

$$\sqrt{S}=a\lg c+b.$$

Результаты расчета заносят в таблицу:

	Объем раствора 4-нитрофенола, мкл	Количество 4-нитрофенола c, мкг	$\lg c$	$(\lg c)^2$	S	$\sqrt{S}$	$\sqrt{S}\cdot\lg c$
. . .	. . . . .	. . . . .	. . .	. . . .	. .	. . .	. . . . .
. . .	. . . . .	. . . . .	. . .	. . . .	. .	. . .	. . . . .
n			$\Sigma\lg c$	$\Sigma(\lg c)^2$		$\Sigma\sqrt{S}$	$\Sigma(\sqrt{S}\cdot\lg c)$

Значения коэффициентов a и b рассчитывают по формулам:

$$a=\frac{n\sum(\sqrt{S}\cdot\lg c)-\sum\lg c\cdot\sum\sqrt{S}}{n\sum(\lg c)^2-\left(\sum\lg c\right)^2};$$

$$b=\frac{\sum(\lg c)^2\sum\sqrt{S}-\sum\lg c\cdot\sum(\sqrt{S}\cdot\lg c)}{n\sum(\lg c)^2-\left(\sum\lg c\right)^2}.$$

Определение содержания 4-нитрофенола в водном растворе 4-аминофенола. На стартовую линию хроматографической бумаги наносят 3 пробы анализируемого раствора объемом 2 мкл. После хроматографирования находят среднее значение площади пятна 4-нитрофенолята аммония. Пользуясь рассчетной формулой и найденными значе-

ниями a и b, по установленной площади пятна находят количество 4-нитрофенола в растворе. По данным хроматографирования рассчитывают R_f для 4-нитрофенола, число теоретических тарелок N и ВЭТТ при разделении 4-нитрофенола по уравнению 3.18 и 3.19.

Работа 5. Определение красителя кислотного фиолетового С в чернилах «Радуга-2»

Разделение фиолетовых чернил «Радуга-2» на красители кислотный ярко-красный и кислотный фиолетовый С основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами. Кислотный фиолетовый С продвигается вместе с фронтом растворителя. После высушивания хроматограммы зону красителя кислотного фиолетового С вырезают, экстрагируют и определяют его содержание фотометрически по собственной окраске.

Приборы и реактивы

Эксикатор.
Микрошприц, вместимостью 10 мкл.
Пинцет.
Шаблон.
Хроматографическая бумага марки «Средняя», кружок диаметром 12 см.
Фильтровальная бумага (8×8 см).
Фотоэлектроколориметр.
Мерные колбы вместимостью 50 мл.
Воронка.
Стакан вместимостью 50 мл.
Подвижный растворитель: н-бутанол, уксусная кислота, вода (5 : 5 :4).
Анализируемый раствор: фиолетовые чернила «Радуга-2», раствор, разбавленный в соотношении 1 :3.

Выполнение работы. Внимание! Бумагу следует брать только за внешний круг.

На круг хроматографической бумаги накладывают шаблон и простым карандашом очерчивают линию финиша. В два противоположных сектора с помощью микрошприца в 2—3 приема в одну и ту же точку на линии старта (см. рис. 3.10) наносят по 4 мкл раствора чернил. После каждого нанесения пробы пятну дают подсохнуть. Диаметр пятна не должен превышать 3 мм, и пятно ни в коем случае не должно касаться границ секторов. Чем меньше пятно, тем лучше разделение.

Из квадрата обычной фильтровальной бумаги сворачивают конус, с помощью канцелярской булавки скрепляют его и ровно обрезают широкую часть конуса. Вершину конуса вставляют снизу в центральное отверстие круга. Подготовленный круг помещают в эксикатор таким образом, чтобы край круга лежал на внутреннем выступе эксикатора строго горизонтально, а основание конуса при этом было погружено в подвижный растворитель, помещенный на дно эксикатора (см. рис. 3.11).

Движение растворителя и зон компонентов происходит от центра к периферии. Развитие хроматограммы останавливают,

когда фронт растворителя достигнет очерченной линии финиша.

Хроматограмму извлекают из эксикатора пинцетом и помещают для высушивания в бокс под тягу.

После высушивания хроматограммы определяют R_f для красителей и рассчитывают критерий разделения R_f по формулам (3.17) и (3.20).

Зону красителя кислотного фиолетового С из одного сектора аккуратно вырезают ножницами, отступив от границы пятна на 2 мм. Вырезанную часть хроматограммы помещают в стакан вместимостью 50 мл, приливают 10 мл кипящей дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 10 мин. Раствор с помощью воронки переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, оставляя бумагу в стакане. Снова обрабатывают бумагу кипящей водой и греют на бане 10 мин. Затем бумагу в стакане дважды промывают горячей водой, выливая промывные воды в мерную колбу, и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Процесс извлечения заканчивают, когда бумага станет бесцветной или почти бесцветной, так как краситель частично может необратимо адсорбироваться волокнами бумаги. Оптическую плотность раствора кислотного фиолетового С (A_x) измеряют на фотоколориметре по отношению к воде с использованием красного светофильтра в кюветах с $l=30$ мм. Используя градуировочный график $A_x=f(c_{\text{красит}})$, определяют содержание красителя в чернилах (в мкг). Оставшуюся часть хроматограммы приклеивают в лабораторный журнал.

3.4. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменная хроматография — сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых ионообменниками. При пропускании анализируемого раствора электролита через ионообменник в результате гетерогенной химической реакции происходит обратимый стехиометрический эквивалентный обмен ионов раствора на ионы того же знака, входящие в состав ионообменника. Ионообменный цикл состоит из стадии поглощения ионов (сорбции) ионообменником (неподвижной фазой) и стадии извлечения ионов (десорбции) из ионообменника раствором, который проходит через сорбент (подвижная фаза или элюент). Разделение ионов обусловлено их различным сродством к ионообменнику и происходит за счет различия скоростей перемещения компонентов по колонке в соответствии с их значениями коэффициентов распределения.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол; эти сорбенты нерастворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной емкостью, селек-

тивностью, химической, термической и механической прочностью. Ионообменники подразделяются на катионо- и анионообменники, способные к обмену катионов и анионов соответственно. Уравнение ионного обмена для катионообменника в общем виде можно представить реакцией:

$$n\mathrm{RSO_3^-H^+} + \mathrm{M}^{n+} \rightleftarrows (\mathrm{RSO_3})_n\mathrm{M} + n\mathrm{H^+},$$

а для анионообменника

$$n\mathrm{R_4N^+OH^-} + \mathrm{A}^{n-} \rightleftarrows (\mathrm{R_4N^+})_n\mathrm{A} + n\mathrm{OH^-},$$

где RSO_3^- и R_4N^+ — высокомолекулярный анион и катион.

Известны амфотерные ионообменники (амфолиты), которые в зависимости от условий проведения ионного обмена могут обменивать либо катионы, либо анионы.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей, в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от pH.

По степени ионизации ионогенных групп катионообменники подразделяют на сильно- и слабокислотные, анионообменники — на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные катионообменники, содержащие, например, группу $-SO_3H$, обладают способностью к обмену ионов водорода на ион металла в интервале изменения pH от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами $-PO(OH)_2$, $-COOH$ депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и щелочной средах. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы $\equiv N^+OH$, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале pH от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами ($-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$), применяют в нейтральных и кислых растворах.

Свойство ионообменника поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуется обменной емкостью. Обменную емкость выражают количеством моль-эквивалентов обменивающегося иона на единицу массы или объема смолы (моль экв/г или моль экв/мл).

Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и ионов раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размер зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы, температура и др.

В зависимости от цели эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей для

переведения в определенную форму (например, RH, ROH или их солевые формы RNa, RCl, RNH_4). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние. Так, при десорбции катионов растворами кислот происходит регенерация ионообменника:

$$(\mathrm{RSO_3})_n\mathrm{M} + n\mathrm{H^+} \rightleftarrows n\mathrm{RSO_3H} + \mathrm{M}^{n+}.$$

Количественное определение ионов после ионообменного разделения проводят различными химическими или физико-химическими методами.

Основные направления аналитического и технологического использования ионообменной хроматографии следующие: 1) разделение близких по свойствам элементов с применением комплексообразующих реагентов (например, редкоземельных и трансурановых элементов); 2) удаление мешающих ионов; 3) концентрирование ценных микроэлементов из природных и промышленных вод; 4) количественное определение суммарного содержания солей в растворах; 5) деминерализация воды; 6) получение кислот, оснований, солей; извлечение редких и рассеянных элементов (урана, золота, серебра, германия и др.).

Работа 1. Определение CH_3COOH, CH_3COONa *и* NaCl *в их смеси*

При пропускании анализируемого раствора через сильнокислотный катионообменник в H-форме в результате реакции ионного обмена

$$\mathrm{RH} + \mathrm{NaCl} + \mathrm{CH_3COONa} + [\mathrm{CH_3COOH}] \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows \mathrm{RNa} + \mathrm{HCl} + \mathrm{CH_3COOH} + [\mathrm{CH_3COOH}]$$

получается смесь кислот HCl и CH_3COOH, содержание каждой кислоты затем определяют потенциометрически, титруя элюат раствором щелочи. Содержание свободной CH_3COOH находят титрованием пробы исходного анализируемого раствора.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), содержащая 10 г катионообменника КУ-2 в H-форме.

Потенциометр со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Магнитная мешалка

Стаканы вместимостью 150 и 200 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Гидроксид натрия 0,1 *М* раствор.

Анализируемый раствор: смесь CH_3COOH, CH_3COONa и NaCl с концентрацией 1,0—3,0 мг/мл каждого компонента.

Выполнение работы. Переведение катионообменника в H-форму. Для переведения катионообменника в H-форму через колонку пропускают 200 мл 2 *М* раствора HCl (или H_2SO_4) со скоростью 1—2 капли/с. Затем катионообмен-

ник отмывают от кислоты 200—250 мл дистиллированной воды (скорость пропускания 2—3 капли/с). Периодически отбирают на часовое стекло несколько капель раствора, вытекающего из колонки, и проверяют pH среды с помощью индикатора метилового оранжевого. Промывание проводят до получения желтой окраски метилового оранжевого. Над слоем катионообменника все время должна находиться жидкость. В случае образования в колонке пузырьков воздуха катионообменник следует взрыхлить стеклянной палочкой.

Проведение ионного обмена. Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают 10 мл раствора и пропускают через колонку со скоростью 1 капля/с. Вытекающий из колонки раствор (элюат) собирают в стакан вместимостью 150 мл. Для полного вымывания выделившихся кислот (pH проверяют по метиловому оранжевому) через колонку пропускают 60—100 мл дистиллированной воды по 10—15 мл, тщательно собирая элюат в тот же стакан.

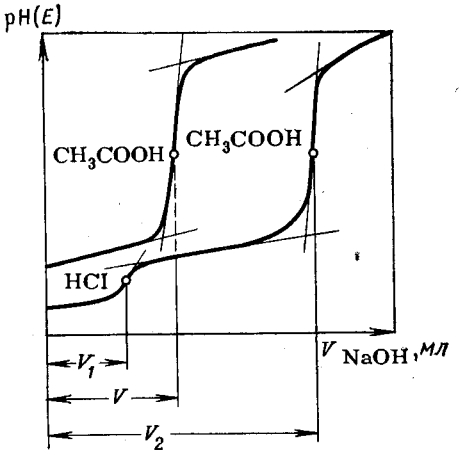
Потенциометрическое титрование. В стакан с элюатом, содержащим растворы кислот, погружают электроды (индикаторный — стеклянный, электрод сравнения — хлорсеребряный), бюретку заполняют раствором NaOH, включают магнитную мешалку и приступают к титрованию. Результаты титрования заносят в таблицу:

Объем NaOH, мл	pH (или E, мВ)

Сначала титрант добавляют порциями по 0,5 мл и постоянно следят за изменением pH (или потенциала E) анализируемой системы. Как только изменение pH (или ΔE) станет заметно отличаться от предыдущих значений (наступает скачок), титрант добавляют меньшими порциями по 2—3 капли.

После первого скачка новые одинаковые порции прибавляемого титранта будут вызывать почти одинаковые изменения pH (или потенциала) системы. На этом этапе процесса нейтрализации титрант снова приливают порциями по 0,5 мл до тех пор, пока очередная порция раствора NaOH не вызовет резкого изменения pH (или потенциала) системы. Второй скачок на кривой измеряют, приливая титрант порциями по 2—3 капли. После второго скачка титрант добавляют по 0,5 мл до установления постоянного значения pH (или E). Первый скачок на кривой потенциометрического титрования смеси кислот соответствует нейтрализации HCl (U_1 мл NaOH), второй скачок — CH_3COOH (V_2 мл NaOH) (рис. 3.14).

Рис. 3.14. Кривые потенциометрического титрования CH_3COOH и смеси HCl и CH_3COOH



Для определения содержания исходной CH_3COOH из мерной колбы отбирают 10 мл анализируемого раствора, помещают в стакан вместимостью 150 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют раствором NaOH. Из кривой потенциометрического титрования определяют объем NaOH (V мл), пошедший на титрование CH_3COOH.

Чтобы точнее определить положение точки эквивалентности, целесообразно, используя результаты титрования, построить вспомогательный график зависимости $\Delta pH/\Delta V$ (или $\Delta E/\Delta V$) от V_{NaOH} мл. Для этого на участке кривой по обе стороны от предполагаемой точки эквивалентности выбирают по 3—4 точки и координаты этих точек обрабатывают, как показано на рисунке 3.15.

Содержание CH_3COONa, CH_3COOH и NaCl (в г) вычисляют по формулам:

$$g_{CH_3COONa} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\ NaOH} (V_2 - V_1 - V)_{NaOH} f_{экв\ CH_3COONa} M_{CH_3COONa}}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п};$$

$$g_{CH_3COOH} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\ NaOH} V_{NaOH} f_{экв\ CH_3COOH} M_{CH_3COOH}}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п};$$

$$g_{NaCl} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\ NaOH} V_{1NaOH} f_{экв\ NaCl} M_{NaCl}}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п}.$$

где $V_к$, $V_п$—вместимость колбы, пипетки.

Работа 2. Определение Na_2HPO_4 *и* NaCl *в их смеси*

Определение основано на проведении реакции ионного обмена на катионообменнике в H-форме:

$$R{-}H + NaCl \rightleftarrows R{-}Na + HCl$$

$$2R{-}H + Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2R{-}Na + H_3PO_4$$

и последующем раздельном потенциометрическом титровании смеси выделившихся кислот.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), содержащая 10 г катионообменника в H-форме.

Потенциометр с хлорсеребряным и стеклянным электродами.

Магнитная мешалка.

Бюретка вместимостью 25 мл.
Мерная колба вместимостью 100 мл.
Гидроксид натрия, 0,1 *М* раствор.
Анализируемый раствор: смесь растворов Na_2HPO_4 (1,5—2,5 мг/мл) и NaCl (4,0—6,0 мг/мл).

Выполнение работы. Переведение катионообменника в Н-форму (см. работу 1). Проведение ионного обмена. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают анализируемый раствор, содержащий Na_2HPO_4 и NaCl, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 10 мл раствора и пропускают через колонку с катионообменником со скоростью 1 капля/с. Затем промывают колонку 60—100 мл дистиллированной воды порциями по 10—15 мл, проверяя полноту вымывания кислот по индикатору метиловому оранжевому. Раствор, вытекающий из колонки с момента пропускания 10 мл анализируемого раствора и до полного вымывания из нее смеси кислот (желтая окраска метилового оранжевого), собирают в стакан вместимостью 150 мл.

Потенциометрическое титрование. В стакан с полученным элюатом, содержащим смесь HCl и H_3PO_4, опускают электроды (стеклянный — индикаторный, хлорсеребряный — электрод сравнения), включают магнитную мешалку и приступают к титрованию. Титрование проводят дважды, пропуская через колонку каждый раз по 10 мл анализируемого раствора. Результаты титрования вносят в таблицу:

Объем NaOH, мл	pH (или *E*, мВ)

При проведении первого титрования стандартный раствор щелочи добавляют порциями по 0,5 мл. При повторном (более точном) титровании в области скачков титрования раствор

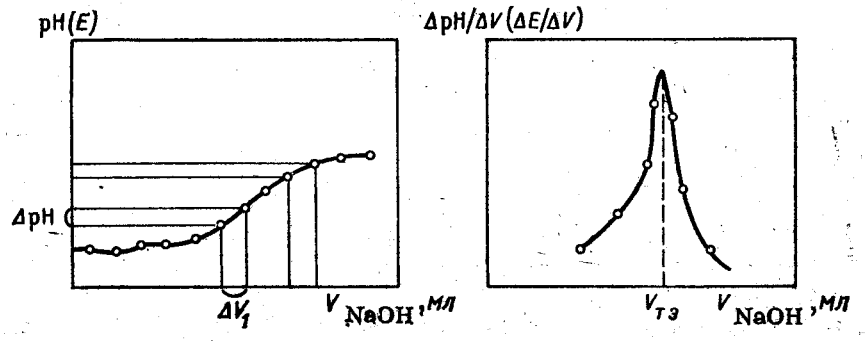


Рис. 3.15. Зависимость $\Delta pH/\Delta V$ от объема NaOH для определения точки эквивалентности

NaOH следует добавлять меньшими порциями — по 0,1 мл (2—3 капли).

По данным титрования строят график $pH = f(V_{NaOH}$ мл). При титровании смеси HCl и H_3PO_4 на кривой потенциометрического титрования наблюдаются два скачка. Первый скачок ($V_{1\,NaOH}$ мл) соответствует нейтрализации суммарного количества HCl и первой ступени нейтрализации H_3PO_4. Второй скачок титрования ($V_{2\,NaOH}$ мл) соответствует нейтрализации фосфорной кислоты по второй ступени ионизации.

Содержание солей NaCl и Na_2HPO_4 (в г) в анализируемом растворе вычисляют по формулам:

$$g_{NaCl} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\,NaOH} (2V_1 - V_2)_{NaOH} f_{экв\,NaCl} M_{NaCl}}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_п};$$

$$g_{Na_2HPO_4} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\,NaOH} 2(V_2 - V_1)_{NaOH} f_{экв\,Na_2HPO_4} M_{Na_2HPO_4}}{1000} \cdot \frac{V_к}{V}.$$

Работа 3. Определение Na_2SO_4 *и* NaCl *в их смеси*

Определение NaCl основано на прямом потенциометрическом измерении концентрации хлорид-ионов с помощью ионоселективного электрода*.

После пропускания анализируемого раствора через катионообменник КУ-2 потенциометрическим титрованием определяют в элюате суммарное количество HCl и H_2SO_4, эквивалентное содержание NaCl и Na_2SO_4. Содержание Na_2SO_4 определяют по разности.

Приборы и реактивы
Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), с катионообменником КУ-2 в Н-форме.
Потенциометр.
Магнитная мешалка.
Cl^--селективный электрод.
Стеклянный электрод.
Хлорсеребряный электрод сравнения.
Пипетка вместимостью 10 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Мерные колбы вместимостью 100 мл.
Стаканы вместимостью 50, 200 и 300 мл.
Гидроксид натрия, 0,1 *М* раствор.
Хлорид натрия, 0,1 *М* раствор.
Анализируемый раствор: смесь солей, содержащая 7,00 мг/мл $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и 3,0 мг/мл NaCl.

Выполнение работы. Переведение катионита в Н-форму (см. работу 1). Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу, вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Калибровку Cl^--селективного электрода проводят методом последовательного разбавления 0,1 *М* стандартного раствора NaCl. Для этого готовят серию растворов NaCl различной кон-

* Подробно методику определения хлорид-иона, см. стр. 125.

центрации: 10^{-2} *M*, 10^{-3} *M*, 10^{4-} *M*, 10^{-5} *M*. Строят график зависимости $E=f(-\lg c_{NaCl})$ и по графику определяют содержание NaCl в анализируемом растворе методом прямой потенциометрии. Затем 10 мл анализируемого раствора пропускают через катионообменник в Н-форме со скоростью 1 капля/с. Вытекающий из колонки элюат собирают в стакан вместимостью 300 мл. Для вымывания выделившихся кислот через колонку пропускают 100—150 мл дистиллированной воды, тщательно собирая элюат в этот же стакан. Полноту вымывания кислот проверяют по желтой окраске индикатора метилового оранжевого.

В стакан с элюатом опускают стеклянный и хлорсеребряный электроды и проводят потенциометрическое титрование стандартным раствором NaOH. Строят кривую потенциометрического титрования и из кривой определяют объем титранта (V_{NaOH}), израсходованного на титрование суммарного количества HCl и H_2SO_4.

Содержание Na_2SO_4 (в г) определяют по разности:

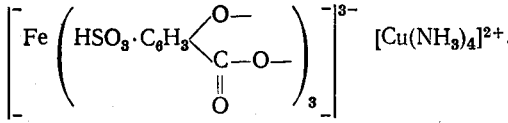
$$g_{Na_2SO_4} = \frac{c_{NaOH} f_{экв\ NaOH} V_{NaOH}}{1000} -$$

$$-[(g_{NaCl}/f_{экв\ NaCl} M_{NaCl})(V_к f_{экв\ Na_2SO_4} M_{Na_2SO_4}/V_п)].$$

Работа 4. Определение ионов Fe^{3+} *и* Cu^{2+} *в их смеси*

Вариант 1

Разделение катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов в аммиачной среде в присутствии сульфосалициловой кислоты образовывать комплексные ионы противоположного знака — анионы трисульфосалицилаты Fe^{3+} и катионы аммиаката Cu^{2+}.



При пропускании через колонку с катионообменником в NH_4-форме смеси комплексных ионов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не сорбируется на колонке, а комплексные катионы меди поглощаются катионообменником:

$$2RNH_4 + [Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows R_2[Cu(NH_3)_4] + 2NH_4^+.$$

Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 *M* раствором HCl:

$$R_2[Cu(NH_3)_4] + 6HCl \rightleftarrows 2RH + CuCl_2 + 4NH_4Cl.$$

Содержание ионов Fe^{3+} определяют фотометрическим методом, основанным на образовании в щелочной среде при pH = =8—11 комплексных анионов трисульфосалицилата Fe^{III} желтого цвета ($\lambda_{макс}=416$ нм).

С целью количественного определения ионов Cu^{2+} измеряют интенсивность окраски растворов аммиаката меди василькового цвета ($\lambda_{макс}=620$ нм).

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), содержащая 10 г катионообменника в Н-форме.
Пипетки вместимостью 25 мл.
Мерные колбы вместимостью 50 и 250 мл.
Мерные цилиндры вместимостью 10, 25 и 100 мл.
Стаканы вместимостью 100 и 200 мл.
Фотоэлектроколориметр.
Хлороводородная кислота, 2 *M* раствор.
Раствор аммиака, концентрированный, 5 и 10%-ный.
Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.
Сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), раствор, содержащий 2 мг Cu^{2+}/мл.
Хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, раствор, содержащий 0,1 мг Fe^{3+}/мл.
Анализируемый раствор: смесь солей железа (0,01 мг/мл Fe^{3+}) и меди (0,3 мг/мл Cu^{2+}).

Выполнение работы. Переведение катионообменника в Н-форму (см. работу 1).

Над слоем катионообменника всегда должна находиться жидкость!

Для переведения катионообменника из Н-формы в NH_4-форму через катионообменник пропускают 100 мл 5%-ного раствора аммиака. Жидкость в колонке спускают до верхнего слоя катионообменника.

Разделение смеси катионов. В стакан вместимостью 100 мл, содержащий анализируемый раствор смеси ионов Fe^{3+} и Cu^{2+}, добавляют 30 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, перемешивают и приливают 20 мл концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь пропускают через катионообменник КУ-2 в NH_4^+-форме со скоростью 1—2 капли/с.

Для полного вымывания ионов Fe^{3+} через колонку порциями по 10—15 мл пропускают около 200 мл промывной жидкости (смесь 20 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл концентрированного раствора аммиака и 160 мл дистиллированной воды). Стакан, в котором находился анализируемый раствор, дважды ополаскивают промывной жидкостью и выливают ее в колонку. Вытекающий из колонки элюат с момента внесения в нее анализируемой смеси собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл до метки и тщательно перемешивают (раствор 1). После извлечения комплексных анионов трисульфосалицилата железа катионообменник промывают 100 мл дистиллированной воды.

Ионы Cu^{2+} из катионообменника извлекают 2 *M* раствором HCl (или H_2SO_4), пропуская около 250 мл кислоты порциями по 10—15 мл. Раствор, вытекающий из колонки, собирают в мерную колбу вместимостью 250 мл до метки и перемешивают (раствор 2). Катионообменник после извлечения ионов Cu^{2+} переведен в Н-форму и после отмывания от кислоты он может быть использован для работы.

Определение железа. Содержание железа определяют фотометрическим методом, основанным на образовании в щелочной среде комплексных анионов трисульфосалицилата железа. Предварительно строят градуировочный график зависимости оптической плотности A от концентрации ионов Fe^{3+}. В мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг ионов Fe^{3+} (отбирают соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл раствора соли железа, содержащего Fe^{3+} 0,1 мг/мл, в каждую колбу добавляют 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10%-ного раствора аммиака, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda=400$ нм) в кюветах с толщиной слоя $l=30$ мм, используя дистиллированную воду в качестве раствора сравнения. Строят график зависимости $A=f(c_{Fe^{3+}}$ (в мг).

Для определения ионов Fe^{3+} в анализируемом растворе из мерной колбы, содержащем раствор трисульфосалицилата железа (раствор 1), отбирают пипеткой 25 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в условиях, указанных при построении градуировочного графика ($\lambda=400$ нм, $l=30$ мм). Пользуясь графиком зависимости $A=f(c_{Fe^{2+}}$, мг) по измеренной оптической плотности находят содержание ионов Fe^{3+} в анализируемой смеси.

Определение меди. Содержание меди определяют фотометрическим методом, основанным на измерении интенсивности окраски аммиачного комплексного соединения $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, имеющего максимум поглощения в области длин волн $\lambda=620$ нм.

Для построения градуировочного графика готовят пять растворов, содержащих 4, 6, 8, 10 и 12 мг ионов Cu^{2+}, в мерных колбах вместимостью 50 мл (отбирают соответственно 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора, содержащего Cu^{2+} 2 мг/мл). Приливают по 15 мл концентрированного раствора аммиака, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda=610$—620 нм), в кюветах с толщиной слоя $l=10$ мм; раствором сравнения служит вода. Строят график зависимости $A=f(c_{Cu^{2+}}$, мг).

Для определения содержания меди из мерной колбы вместимостью 250 мл отбирают пипеткой 25 мл раствора 2 и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 15 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность с красным светофильтром ($\lambda=620$ нм) в кюветах с толщиной слоя $l=10$ мм. Пользуясь графиком зависимости $A=f(c_{Cu^{2+}}$, мг), находят содержание ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе.

Вариант 2

Строят выходную кривую, показывающую зависимость концентрации ионов Cu^{2+} в отдельных фракциях элюата ($c_{Cu^{2+}}$, мг) от объема кислоты (V_{HCl}), пропущенной через колонку. Для оценки эффективности ионообменного разделения рассчитывают число теоретических тарелок N и ВЭТТ.

Выполнение работы. Поглощенные катионообменником в NH_4-форме ионы Cu^{2+} десорбируют 2 M раствором HCl, пропуская кислоту через колонку порциями по 10—15 мл. Собирают пять фракций элюата, вытекающего из колонки, в мерные колбы вместимостью 50 мл до метки и тщательно перемешивают. Определяют содержание ионов Cu^{2+} в каждой фракции, пользуясь градуировочным графиком, описанным в варианте 1. С этой целью в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают из 1 и 2 фракций по 10 мл исследуемого раствора, а из мерных колб, содержащих 3, 4 и 5 фракций, — по 25 мл раствора. Добавляют в мерные колбы по 15 мл концентрированного раствора аммиака, разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и определяют содержание ионов Cu^{2+} в каждой фракции. Строят выходную кривую и рассчитывают N и ВЭТТ.

Работа 5. Определение ионов Ti^{IV} и Zr^{IV} в их смеси

Разделение ионов Ti^{IV} и Zr^{IV} методом ионообменной хроматографии основано на различии в сорбции указанных ионов катионообменником КУ-2 в 1 M растворе HCl. При этом ионы Zr^{IV} сорбируются катионообменником, а ионы Ti^{IV} полностью вымываются из колонки. Ионы Zr^{IV} десорбируются из колонки 4 M раствором HCl. Количественное определение указанных ионов фотометрическим методом основано на образовании хелатов Ti^{IV} с хромотроповой кислотой при pH=2—3 красного цвета ($\lambda_{макс}=470$ нм), ионов Zr^{IV} с арсеназо I при pH=1 синего цвета ($\lambda_{макс}=580$ нм).

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, высота 100 мм) с катионообменником КУ-2 в Н-форме.

Фотоэлектроколориметр.

Пипетки вместимостью 5 мл.

Мерные колбы вместимостью 100 и 25 мл.

Мерный цилиндр вместимостью 50 мл.

Стакан вместимостью 50 мл.

Хлороводородная кислота 1 и 4 M растворы.

Раствор аммиака, концентрированный.

Хромотроповая кислота, 2,5%-ный раствор.

Желатина, 0,5%-ный раствор.

Арсеназо I, 0,02%-ный раствор.

Стандартный раствор хлорида циркония в 1 M хлороводородной кислоте, содержащий Zn^{IV} 0,01 мг/мл.

Стандартный раствор сульфата титана в 0,5 M H_2SO_4, содержащий Ti^{IV} 0,01 мг/мл.

Анализируемый раствор: смесь растворов Ti^{IV} и Zr^{IV}, содержащих по 1 мг/мл каждого иона.

Выполнение работы. Через колонку с катионообменником КУ-2 пропускают 50 мл 1 *М* раствора HCl со скоростью 1—2 капли/с, опускают слой кислоты до верхнего уровня слоя катионообменника и вносят анализируемый раствор, полученный в стакане вместимостью 50 мл. Одновременно под кран подставляют мерную колбу вместимостью 100 мл. Промывают колонку 100 мл 1 *М* раствора HCl со скоростью 1 капля/с, собирая элюат в мерную колбу вместимостью 100 мл до метки (элюат 1 содержит ионы Ti^{IV}). Ионы Zr^{IV} десорбируют 100 мл 4 *М* раствора HCl, собирая элюат 2 до метки в колбу вместимостью 100 мл.

Определение титана. Для построения градуировочного графика готовят 5 растворов, содержащих 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; и 0,05 мг Ti^{IV} в 25 мл. В мерные колбы вместимостью 25 мл вводят пипеткой 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора сульфата титана, разбавляют до 15 мл дистиллированной водой, затем в каждую мерную колбу добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до pH=2—3, 1 мл 2,5%-ного раствора хромотроповой кислоты и доливают до метки дистиллированную воду. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda_{макс}$=470 нм) в кюветах с толщиной слоя l=10 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A=f(c_{Ti^{IV}}$, мг).

Из мерной колбы вместимостью 100 мл, содержащей раствор титана в 1 *М* HCl (элюат 1), отбирают пипеткой 5 мл раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до слабокислой реакции (pH=2—3), 1 мл 2,5%-ного раствора хромотроповой кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda_{макс}$=470 нм), толщина слоя кюветы l=10 мм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода. Пользуясь градуировочным графиком, определяют содержание ионов Ti^{IV} в анализируемом растворе.

Определение циркония. Для построения градуировочного графика готовят пять растворов, содержащих 0,01; 0,02; 0,03; 0,05 и 0,07 мг Zr^{IV}. В мерные колбы вместимостью 100 мл вводят пипеткой 1, 2, 3, 5, 7 мл стандартного раствора хлорида циркония, добавляют в каждую колбу 5 мл 0,5%-ного раствора желатины, 5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В качестве раствора сравнения используют 25 мл 4 *М* раствора HCl и все реактивы, указанные выше, за исключением определяемого элемента, разбавленные до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Измеряют оптическую плотность *A* растворов на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром ($\lambda_{макс}$=580 нм), используя кюветы с толщиной слоя 50 мм. Строят график зависимости $A=f(c_{Zr^{IV}}$, мг).

Для определения содержания ионов Zr^{IV} в анализируемой смеси из мерной колбы, содержащей элюат 2, отбирают 5 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Прибавляют 5 мл 0,5%-ного раствора желатины, 5 мл 0,02%-ного раствора арсеназо I и доливают до метки дистиллированную воду. Раствор сравнения содержит 25 мл 4 *М* раствора HCl и все предусмотренные методикой компоненты, за исключением определяемого элемента, добавленные в той же последовательности. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{макс}$=580 нм), толщина слоя кювет l=50 мм. Пользуясь градуировочным графиком, определяют содержание циркония в исследуемом растворе.

Работа 6. Концентрирование ионов Cu^{2+} *и* Mn^{2+}

С целью концентрирования ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} из очень разбавленных растворов исходный анализируемый раствор пропускают через сильнокислотный катионообменник КУ-2 в Н-форме. Происходит сорбция указанных ионов:

$$2RH + Cu^{2+}(Mn^{2+}) \rightleftarrows R_2Cu(Mn) + 2H^+.$$

При последующем промывании колонки малым объемом раствора серной кислоты ионы Cu^{2+} и Mn^{2+} десорбируются из катионообменника:

$$R_2Cu + H_2SO_4 \rightleftarrows 2RH + CuSO_4.$$

В вытекающем из колонки растворе достигается повышение концентрации меди и марганца по сравнению с их содержанием в исходном растворе.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка (диаметр 15 мм, длина 300 мм), содержащая 10 г катионообменника КУ-2 в Н-форме.
Фотоэлектроколориметр.
Электрическая плитка.
Мерные колбы вместимостью 50, 100 и 250 мл.
Конические колбы вместимостью 50 мл.
Сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$), раствор, содержащий Mn^{2+} 0,02 мг/мл.
Сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2$), раствор, содержащий Cu^{2+} 2 мг/мл.
Серная кислота, 1 *М* раствор.
Раствор аммиака, концентрированный.
Персульфат калия, ($K_2S_2O_8$), сухая соль.
Реагент-катализатор, раствор, содержащий 40 мл дистиллированной воды, 7 г сульфата ртути(II), 40 мл концентрированной азотной кислоты, 20 мл 85%-ного раствора фосфорной кислоты, 0,004 г нитрата серебра.
Анализируемый раствор: содержащий Mn^{2+} 0,002 мг/мл и Cu^{2+} 0,06 мг/мл.

Выполнение работы. Анализируемый раствор (1 л), содержащий микропримеси ионов Cu^{2+} и Mn^{2+}, наливают в делительную воронку и пропускают через колонку с катионообменником КУ-2 в Н-форме со скоростью 2 капли/с. Для десорбции ионов

Cu^{2+} и Mn^{2+} пропускают через колонку 250 мл 1 *М* раствора H_2SO_4, собирая вытекающий из колонки раствор до метки в мерную колбу вместимостью 250 мл, и тщательно перемешивают.

Определение марганца. Определение марганца фотометрическим методом основано на измерении интенсивности окраски ионов MnO_4^- ($\lambda_{макс}=525$ нм), образующихся при окислении Mn^{2+} персульфатом аммония в присутствии ионов серебра, оказывающих каталитическое действие:

$$5K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 10KHSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Для построения градуировочного графика в 5 конических колб вместимостью 50 мл вносят 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфида марганца, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют по 2,5 мл реагента-катализатора и приблизительно по 0,5 г $K_2S_2O_8$. Смесь нагревают на закрытой электроплитке и кипятят не более 2 мин!. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доливают до метки дистиллированную воду, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя $l=10$ мм с зеленым светофильтром ($\lambda_{макс}=525$ нм), используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Строят график зависимости $A=f(c_{Mn^{2+}}$, мг).

Из мерной колбы вместимостью 250 мл, содержащей раствор концентрата, отбирают в конические колбы аликвотные части раствора — 25 или 10 мл. Вносят в колбы реагенты в тех же количествах и в той же последовательности, как указано при построении градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность в кюветах с толщиной слоя $l=10$ мм с зеленым светофильтром. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание марганца в колбе вместимостью 250 мл, содержащей анализируемый раствор.

Определение меди в концентрате. Содержание меди определяют фотометрически по интенсивности окраски раствора $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($\lambda_{макс}=620$ нм). Для построения градуировочного графика для определения меди. В мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают 2, 3, 4, 5 и 6 мл раствора сульфата меди(II), приливают в каждую колбу 10 мл концентрированного раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) растворов на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{макс}=620$ нм) в кюветах с толщиной слоя $l=10$ мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Строят график зависимости $A=f(c_{Cu^{2+}}$, мг).

Для определения меди в исследуемом растворе в мерную колбу вместимостью 50 мл вводят 25 мл анализируемого раствора концентрата, добавляют 10 мл концентрированного раствора

аммиака, разбавляют дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность в кюветах толщиной 10 мм с красным светофильтром. Пользуясь градуировочным графиком, определяют содержание меди в растворе концентрата.

3.5. ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

Гель-хроматография (или гель-проникающая хроматография) является одним из вариантов жидкостной хроматографии, в котором растворенное вещество распределяется между свободным растворителем, окружающим гранулы геля, и растворителем, находящимся внутри гранул геля. Так как гель представляет собой набухшую структурированную систему, имеющую различные по размерам поры, то разделение в данном виде хроматографии зависит от соотношения размеров молекул разделяемых веществ и размеров пор геля. Помимо размеров молекул, которые можно принять пропорциональными молекулярным массам, существенную роль для гель-хроматографии играет форма молекул. Особенно большое значение этот фактор имеет для растворов полимеров, в которых при одной и той же молекулярной массе молекулы могут принимать различную форму (сферическую или другую произвольную) в соответствии с их конформацией и вследствие этого по-разному вести себя в колонке. Дальнейшие рассуждения справедливы для молекул, имеющих сферическую форму.

При прохождении через колонку с гелем компоненты смеси разделяются на фракции в соответствии с их молекулярными массами: первыми вымываются (элюируются) наиболее крупные молекулы, особенно такие, у которых размеры молекул превышают размеры пор геля, так как они не в состоянии проникнуть в поры гранул геля и остаются только в окружающем их слое растворителя (внешнем объеме). При промывании колонки растворителем эти молекулы начинают двигаться в первую очередь. Более мелкие молекулы будут проникать в гранулы геля полностью или частично, и весь процесс разделения будет зависеть от коэффициента диффузии ($\overline{D}$) разделяемых молекул, который согласно уравнению Эйнштейна обратно пропорционален радиусу частиц r:

$$\overline{D} = RT/(6\pi\eta r N_A).$$

где η — вязкость среды; N_A — число Авогадро.

Для гель-хроматографии применяют в зависимости от целей гидрофильные и гидрофобные сорбенты. В качестве гидрофильных сорбентов применяют декстрановые гели (сефадексы и молселекты), полиакриламидные гели (биогели), оксиалкилметакрилатные гели (сфероны) и т. д. Сефадексы получают из декстрана:

$$nC_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{бактерии}} (C_6H_{10}O_5)_n + nC_6H_{12}O_6$$

сахароза — декстран — фруктоза

Декстран — растворимый полисахарид с молекулярной массой до 10 млн., очень гидрофилен вследствие высокого содержания гидроксильных групп. При частичном гидролизе в разбавленной кислоте декстран распадается на фракции, имеющие различную молекулярную массу. Используя реакцию декстрана с эпихлоргидрином, получают трехмерный, нерастворимый в воде гель, названный сефадексом, выпускаемый в виде гранул. Степень набухания и размеры пор во фракции сефадекса зависят главным образом от степени сшивки линейного полимера декстрана. Чем больше набухаемость в воде фракций сефадекса, тем больше размеры пор и тем бóльшие по размеру молекулы можно разделять на данной фракции.

Сефадексы практически не оказывают химического действия на исследуемые вещества и не изменяют их природы. Они устойчивы к органическим растворителям, к разбавленным растворам кислот и щелочей в интервале pH=2—10.

Растворитель в колонке, заполненной гелем, состоит из неподвижной фазы (растворитель в гранулах геля) и подвижной фазы (растворитель между гранулами геля). Общий объем столбика геля (объем колонки) V_t складывается из внешнего объема (объема растворителя между гранулами) V_0, внутреннего объема (объема растворителя внутри гранул) V_i и объема сухого геля (объема матрицы) V_m:

$$V_t = V_0 + V_i + V_m.$$

Значение V_0 определяют, пропуская по колонке высокомолекулярное вещество, не способное проникать в гранулы геля (т. е. размер молекул, которого больше размера пор геля). Объем растворителя, прошедшего через колонку от момента внесения высокомолекулярного вещества до момента появления максимума его концентрации в элюате на выходе колонки, точно соответствует внешнему объему V_0. Значение V_i определяют по формуле:

$$V_i = ag,$$

где a — масса сухого геля; g — масса воды, поглощенной гелем.

Если размеры молекул вещества значительно меньше пор гранул геля и они беспрепятственно проникают внутрь пор, то для таких молекул коэффициент распределения $K_D=1$. Молекулы вещества, по своим размерам занимающие промежуточное положение, могут проникать в поры ограниченно, т. е. для них доступны не все поры и, следовательно, не весь внутренний объем гранул. Для них $0<K_D<1$. При разделении на данном геле K_D является константой вещества и зависит только от размеров и конформации молекул данного вещества.

Разделение веществ в гель-хроматографии происходит на основе общего закона хроматографии:

$$V_R = V_0 + K_D V_i.$$

Таблица 3.2. Характеристики набухших в воде сефадексов (из расчета на 1 г сухого геля)

Название фракции сефадекса	V_t, мл	V_0, мл	V_i, мл	Молекулярные массы фракции сефадекса
G—10	2	0,8	1	До 700
G—15	3	1,1	1,5	До 1500
G—25	5	2	2,5	100—5000
G—50	10	4	5	500—10 000
G—75	13	5	7	1000—50 000
G—100	17	6	10	1000—100 000
G—150	24	8	15	1000—150 000
G—200	30	9	20	1000—200 000

Для голубого декстрана (*A*) $V_R=V_0$, для вещества (*B*) (витамин B_{12}) $V_R=V_0+K_DV_i$, для вещества (*C*) (нитрофенол или глюкоза) $V_R=V_0+V_i$.

Значение K_D определяют по формуле:

$$K_D = (V_R - V_0)/V_i. \qquad (3.22)$$

Из-за нечеткости определения объема растворителя внутри гранул, т. е. величины V_i, вместо K_D иногда используют величину K_{aV} — так называемую константу доступности. От K_D она отличается тем, что вместо внутреннего объема V_i для ее вычисления использован общий объем геля. Константу доступности вычисляют по формуле (данные для расчета берут из табл. 3.2 и рис. 3.16):

$$K_{aV} = (V_R - V_0)/(V_t - V_0).$$

Различие между K_D и K_{aV} тем меньше, чем более пористым является рассматриваемый гель.

При отсутствии взаимодействия с фазой геля K_D и K_{aV} изменяются от 0 до 1. Если константы превышают единицу, то на гель-фильтрацию накладываются другие процессы, в частности адсорбция и распределение в геле. Поэтому общее уравнение, описывающее процесс гель-хроматографии, имеет вид:

$$V_R = V_0 + K_1V_i + K_2S + K_3V_m,$$

где S — поверхность гранул; $K_1=K_D$, K_2 и K_3 — соответственно коэффициенты адсорбции и распределения.

В этом уравнении первый и второй члены описывают проникновение в поры, третий член K_2S — адсорбцию веществ на скелете полимера, образующего гель (для слабонабухающих), четвертый член K_3V_m — распределение вещества в фазе геля в целом, что наблюдается только для малопересеченных сильнонабухающих гелей. Для таких гелей $V_i \gg V_m$, и принимают, что не существуют раздельно поры и матрица, а есть одна система, в которой и происходит распределение макромолекул. Явления адсорбции и распределения в гелях разделить очень трудно,

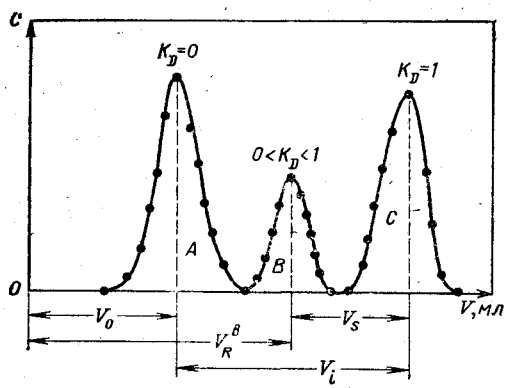


Рис. 3.16. Выходная кривая на сефадексе для голубого декстрана (*A*), витамина B_{12} (*B*), глюкозы (*C*).

и обычно оба явления рассматривают вместе. Например, низкомолекулярные ароматические и гетероциклические соединения (фенол и пиридин) сильнее задерживаются в гранулах геля, чем это можно ожидать вследствие диффузии. В отсутствие взаимодействия веществ с фазой геля $K_2=0$ и $K_3=0$, и общее уравнение приобретает первоначальный вид.

Для определения эффективности работы колонки используют уравнение (3.4). Критерий селективности R вычисляют по уравнению.

Гель-хроматографию используют для определения молекулярных масс (M) белков, полимеров, углеводородов и др. При этом используют линейную зависимость объемов выхода вещества от его молекулярной массы:

$$V_R/V_0 = k \lg M.$$

Работа 1. Определение арсеназо I голубого декстрана и нитрофенола в их смеси

Разделение красителя арсеназоI (молекулярная масса 592,3) и нитрофенола ($C_6H_5O_3N$, молекулярная масса 139,1) на колонке с сефадексом G-25 происходит вследствие различия их молекулярных масс. Первым вымывается арсеназоI, как имеющий бóльшую молекулярную массу, а затем нитрофенол. Для определения внешнего объема колонки в смесь добавляют высокомолекулярный полисахарид голубой декстран, имеющий молекулярную массу до 2 млн. Голубой декстран вымывается из колонки во внешнем объеме.

Количественное определение голубого декстрана, арсеназоI и нитрофенола проводят фотометрически по собственной окраске.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-25 длиной 45 см, диаметром 2,5 см.

Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.

Стаканы вместимостью 100 мл.

Пипетки вместимостью 1 мл.

Анализируемый раствор: смесь растворов голубого декстрана, арсеназоI и нитрофенола, содержащие по 1 мг/мл, подкисленная 2 каплями 2 *M* CH_3COOH.

Фотоэлектроколориметр.

Гидроксид натрия, 20%-ный раствор.

Выполнение работы. Внимание! Не допускать проскока жидкости ниже уровня сефадекса!

Воду в колонке опускают до уровня сефадекса. Анализируемый раствор объемом около 2 мл в один прием осторожно по внутренней стенке колонки вливают из бюкса в колонку, стараясь не возмутить верхний слой сефадекса. Одновременно подставляют под кран мерный цилиндр и открывают кран. Бюкс дважды ополаскивают дистиллированной водой порциями около 0,5 мл (5—10 капель) и после впитывания раствора в слой декстрана осторожно переносят в колонку. Такая осторожность необходима для сформирования четкой, неразмытой зоны смеси.

После этого объем вносимой воды в верхнюю часть колонки не имеет значения, и воду добавляют по мере ее протекания через колонку.

Первые окрашенные в голубой цвет капли голубого декстрана начинают собирать в пробирки вместимостью 5 мл. Записывают объем элюата (объем воды в цилиндре, мл). В 20 пробирок отбирают пробы объемом по 5 мл.

Определение голубого декстрана и арсеназоI. Голубой декстран и арсеназоI определяют по собственной окраске, на фотоэлектроколориметре. Содержимое пробирки (5 мл) переносят в кювету с толщиной слоя $l=10$ мм. Измерение оптической плотности (A) проводят на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda=630$ нм) для голубого декстрана и с зеленым светофильтром ($\lambda=540$ нм) для арсеназоI, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

По градуировочным графикам находят содержание обоих компонентов (в мг) в каждой пробирке (c). Содержание голубого декстрана и арсеназоI по отдельности в исходной задаче равно $c=c_1+c_2+c_3+\ldots$.

Определение нитрофенола. Содержание нитрофенола определяют также фотометрически по собственной окраске. К содержимому пробирки (5 мл) добавляют 1 мл 20%-ного раствора NaOH, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем щелочной раствор нитрофенола переносят в кювету с толщиной слоя 3 мм. Измерение оптической плотности (A) проводят на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($\lambda=380$ нм), используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

По градуировочному графику находят содержание нитрофенола (в мг) в каждой пробирке, затем суммируют и находят общее содержание нитрофенола в анализируемом растворе.

По данным гель-хроматографии строят график $c=f(V)$ и рассчитывают коэффициент распределения K_D по уравнению (3.22), число теоретических тарелок N и критерий разделения R для арсеназоI и нитрофенола — по формулам (3.3) и (3.7).

Записывают общее содержание (в мг) голубого декстрана, арсеназоI и нитрофенола.

Работа 2. Определение голубого декстрана и щавелевой кислоты в их смеси

Разделение голубого декстрана и щавелевой кислоты на колонке с сефадексом G-15 происходит вследствие различия их молекулярных масс. Голубой декстран — окрашенное в голубой цвет вещество типа полисахаридов с молекулярной массой больше 2 млн. Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ имеет молекулярную массу 126. Вначале во внешнем объеме вымывается из колонки голубой декстран, а затем — щавелевая кислота.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-15, длиной 44 см, диаметром 1,5 см.
Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.
Мерный цилиндр вместимостью 25 мл.
Конические колбы вместимостью 100 мл.
Микробюретка вместимостью 5 мл.
Анализируемый раствор: смесь щавелевой кислоты (8 мг/мл) и голубого декстрана (2 мг/мл).
Хлорид натрия, 0,05%-ный раствор.
Перманганат калия, 0,05 *М* раствор.
Серная кислота, 1 *М* раствор.
Электроплитка.
Фотоэлектроколориметр.

Выполнение работы. Внимание! Не допускать проскока жидкости ниже уровня сефадекса!

Жидкость в колонке опускают до уровня сефадекса. Анализируемый раствор в один прием осторожно, по стенке, переливают из бюкса в верхнюю часть колонки, стараясь не возмутить верхний слой сефадекса. Одновременно под кран подставляют мерный цилиндр и открывают кран. После впитывания раствора в верхний слой сефадекса добавляют дважды по 0,5 мл (5—10 капель) промывной жидкости (0,05%-ный раствор NaCl), используя ее для ополаскивания бюкса. Такая осторожность необходима для сформирования четкой, неразмытой зоны. Когда голубая зона продвинется по колонке на 1—2 см, верхнюю часть колонки полностью заполняют 0,05%-ным раствором хлорида натрия. Первые окрашенные в голубой цвет капли элюата начинают собирать в пробирки вместимостью 5 мл. Объем элюата в цилиндре записывают.

Содержание голубого декстрана определяют фотометрически с красным светофильтром ($\lambda = 630$ нм) — см. работу 1. После выхода голубого декстрана (практически после первых 5 мл) продолжают собирать элюат фракциями по 2 мл. Собирают 12 фракций по 2 мл, в которых затем определяют содержание щавелевой кислоты.

Щавелевую кислоту определяют титрованием перманганатом калия в сернокислой среде:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t=70-80\,^\circ C} 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Элюат объемом 2 мл из градуированной пробирки переносят в коническую колбу, пробирку ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой и присоединяют промывные воды к элюату. Добавляют 2 мл раствора H_2SO_4, нагревают на плитке до появления слабых паров и медленно, по каплям, титруют 0,05 *М* раствором $KMnO_4$ из микробюретки до появления бледно-розовой окраски.

В тех же условиях проводят холостой опыт, титруя 2 мл элюата, взятого из цилиндра ($V_{KMnO_4}^{хол}$). Результаты всех титрований вносят в таблицу:

№ фракции	Объем $KMnO_4$, мл	Содержание $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, мг
2		
3		
4		
...		

Содержание щавелевой кислоты в каждой фракции (в мг) рассчитывают по формуле:

$$g = \frac{c_{KMnO_4} f_{экв\ KMnO_4} (V_{KMnO_4} - V^{хол}_{KMnO_4}) f_{экв\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{1000}$$

В лабораторный журнал записывают содержание щавелевой кислоты и голубого декстрана.

По данным гель-хроматографии строят график зависимости $c = f(V)$; рассчитывают V_0, V_S, зная массу сухого сефадекса в колонке, и, воспользовавшись данными табл. 3.2, приведенной выше, рассчитывают число теоретических тарелок N, ВЭТТ и K_{aV} для щавелевой кислоты по уравнениям (3.2)—(3.4), (3.22).

Работа 3. Определение гемоглобина и глицина в их смеси

Разделение гемоглобина и глицина на колонке с сефадексом G-25 происходит вследствие различия их молекулярных масс. Гемоглобин представляет из себя белок, окрашенный в красно-коричневый цвет, с молекулярной массой около 63 500, а глицин — аминокислоту NH_2CH_2COOH с молекулярной массой 75. Вначале во внешнем объеме вымывается из колонки гемоглобин, а затем глицин.

Приборы и реактивы

Хроматографическая колонка с сефадексом G-25.
Градуированные пробирки вместимостью 5 мл.
Мерные цилиндры вместимостью 25 и 10 мл.
Конические колбы вместимостью 50 мл.
Пипетки вместимостью 1 и 5 мл.
Хлорид натрия, 0,5%-ный раствор.
Гемоглобин раствор в 0,05%-ном растворе хлорида натрия, концентрации 3 мг/мл.

Глицин, свежеприготовленный раствор, концентрации 1 мг/мл.
Хлорид кадмия, насыщенный водный раствор.
Нингидрин, 2%-ный ацетоновый раствор, содержащий 75 г $CdCl_2$ в 100 мл раствора.
Бутанол.
Водяная баня.
Фотоэлектроколориметр.

Выполнение работы. Внимание! Не допускать проскока жидкости ниже уровня сефадекса!

Жидкость в колонке опускают до уровня сефадекса. Анализируемый раствор (около 2 мл) в один прием осторожно, по стенке, выливают из бюкса, стараясь не возмутить верхний слой сефадекса. Одновременно под кран подставляют мерный цилиндр и открывают кран. Бюкс ополаскивают 0,05%-ным раствором NaCl порциями около 0,5 мл (5—10 капель, но не больше), промывные воды после впитывания раствора в слой сефадекса также осторожно переносят в колонну. Операцию с промывными водами повторяют дважды после впитывания предыдущих порций. После этого промывной жидкостью наполняют целиком верхнюю часть колонки.

Первые окрашенные капли элюата начинают собирать в пробирки вместимостью 5 мл. Объем элюата в цилиндре записывают в журнал. После выхода гемоглобина (первые три фракции по 5 мл) продолжают собирать элюат в пробирки. Глицин вымывается из колонки в 4—8 фракциях, в которых затем определяют его количественно.

Гемоглобин количественно определяют по собственной окраске на фотоэлектроколориметре. Содержание пробирки (5 мл) переносят в кювету с толщиной слоя $l=10$ мм. Оптическую плотность (A) измеряют с фиолетовым светофильтром ($\lambda=450$ нм) и желтым светофильтром ($\lambda=560$ нм), используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. По градуировочным графикам находят содержание гемоглобина (в мг) в каждой пробирке (c_n). Содержание гемоглобина в исходной задаче равно $c=c_1+c_2+c_3$.

В коническую колбу вместимостью 50 мл помещают 1 мл пробы из четвертой пробирки, во вторую коническую колбу — из пятой пробирки и т. д. В каждую коническую колбу добавляют 5 мл бутанола, 2 капли насыщенного раствора $CdCl_2$ и 1 мл ацетонового раствора нингидрина. Колбы нагревают 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждают, переносят в мерные цилиндры вместимостью 10 мл и доводят объем бутанолом до 6 мл, отбирают пипеткой 3 мл окрашенного слоя, переносят в кювету с толщиной слоя $l=10$ мм, добавляют 0,5 мл бутанола для разрушения водной эмульсии, после чего фотометрируют при $\lambda=515$ нм (зеленый светофильтр). В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме глицина.

По градуировочному графику находят содержание глицина c (в мг/мл).

Содержание глицина в одной фракции равно $5c$, а содержание глицина в анализируемом растворе (в мг) равно $5\ (c_4+c_5+...+c_8)$.

По данным гель-хроматографии строят график $c=f(V)$, рассчитывают V_0, коэффициент распределения K_D, K_{aV} и число теоретических тарелок для глицина. Записывают содержание (в мг) гемоглобина и глицина в журнал.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. *Айвазов Б. В.* Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977. 182 с.
2. *Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф.* Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1975. 299 с.
3. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 245 с.
4. *Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.* Хроматография неорганических веществ. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 1986, 207 с.
5. *Дроздов В. А. и др.* Введение в физико-химические методы анализа: Учебное пособие/В. А. Дроздов, В. В. Кузнецов, С. Л. Рогатинская. М.: МХТИ, 1980. 80 с.

Дополнительная литература

1. *Перри С. и др.* Практическое руководство по жидкостной хроматографии/ С. Перри, Р. Амос, П. Брюер. М.: Мир, 1974. 259 с.
2. *Сенявин М. М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 270 с.
3. *Детерман Г.* Гель-хроматография. М.: Мир, 1970. 248 с.
4. ЖВХО. 1983. Т. 27. № 1. с. (номер посвящен достижениям газовой и жидкостной хроматографии).

Учебное пособие

Гурецкий Игорь Яковлевич
Кузнецов Владимир Витальевич
Кузнецова Лидия Борисовна
Кучкарев Евгений Ахмедович
Саморукова Ольга Леонидовна
Свирщевская Галина Георгиевна
Колосова Идея Фоминична
Огарева Маргарита Борисовна
Румянцева Нелли Даниловна
Жуков Александр Федорович
Оганесян Лилит Бергевна
Рогатинская Светлана Леонидовна

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Редактор *В. Л. Абрамова*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *С. Ю. Титова*
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ № 1747

Сдано в набор 11.07.86. Подписано в печать 01.10.86. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарн. «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр.-отт. 15,5. Уч.-изд. л. 17,39. Тираж 29 000 экз. Заказ 404. Цена 90 коп. Изд. № 2791.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, ул. Стромынка, д. 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ В 1987 ГОДУ КНИГУ:

Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/Под ред. акад. **Б. П. НИКОЛЬСКОГО.** — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — 55 л. — (В пер.): 2 р. 30 к.

Отличительная особенность этого учебного пособия по курсу физической химии (1-е изд. — т. I — 1965 г., т. 2. — 1967 г.) — четкое теоретическое обоснование рассматриваемых вопросов, способствующее углубленному пониманию таких важнейших разделов, как химическая и статистическая термодинамика, равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, электродные процессы и др.

Предназначено для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических специальностей вузов.

Книгу можно будет приобрести во всех книжных магазинах страны, распространяющих научно-техническую литературу, а также в книжных магазинах — опорных пунктах издательства, адреса которых приведены в «Аннотированном тематическом плане выпуска литературы издательства «Химия» на 1987 год».

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»